

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITÉ LARBI BEN M'HIDI (OUM EL BOUAGHI)**

**FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES ET S.N.V.**

**DÉPARTEMENT SCIENCES DE LA MATIÈRE**

**N° d'ordre : M...../ 2017**

## **THÈSE**

Pour l'obtention du diplôme de Doctorat LMD en chimie

Option : Chimie des Matériaux et Environnement

**Application de la zéolite préparée à partir de  
source naturelle pour l'élimination des polluants**

Présenté Par : Nadjiba Djefal

Soutenu le : / /2017

|                              |                                |                   |
|------------------------------|--------------------------------|-------------------|
| <b>Pr Bouchemma Ahcene</b>   | <b>Université d'OEB</b>        | <b>Président</b>  |
| <b>Pr Benbouzid Mohammed</b> | <b>Université d'OEB</b>        | <b>Rapporteur</b> |
| <b>Dr Nacer Houria</b>       | <b>MCA Université d'OEB</b>    | <b>Examineur</b>  |
| <b>Dr Morakchi Karima</b>    | <b>MCA Université d'Annaba</b> | <b>Examineur</b>  |
| <b>Dr Amine Morsli</b>       | <b>MCA Université d'Oran</b>   | <b>Examineur</b>  |

﴿ بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ ﴾

اقْرَأْ بِاسْمِ رَبِّكَ الَّذِي خَلَقَ ﴿١﴾ خَلَقَ الْإِنْسَانَ مِنْ عَلَقٍ ﴿٢﴾ اقْرَأْ  
وَرَبُّكَ الْأَكْرَمُ ﴿٣﴾ الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ ﴿٤﴾ عَلَّمَ الْإِنْسَانَ مَا لَمْ  
يَعْلَمُ ﴿٥﴾

# ***Dédicace***

***Je dédie ce travail***

*A mes parents*

*A mon mari, A mes frères et mes soeurs*

*A mes amis*

## **Remerciements**

*J'aimerai dans ces quelques lignes remercier toutes les personnes qui, d'une manière ou d'une autre, ont contribué au bon déroulement de ces années, tant au niveau humain qu'au niveau scientifique. Je tiens tout d'abord à remercier le professeur **Mr. M. Benbouzid** directeur*

*du laboratoire des Sciences Analytiques Matériaux et Environnement, de l'Université d'Oum El Bouaghi. J'exprime ma gratitude et mon respect de m'avoir guidé intelligemment tout au long de cette thèse. J'ai pu bénéficier à la fois de ses compétences scientifiques et de sa grande disponibilité, tant pour résoudre les difficultés rencontrées lors des manipulations, que répondre à mes innombrables questions. J'ajouterai que ses qualités humaines, et en particulier sa patience et ses encouragements m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions.*

*Je remercie aussi le professeur **A.BENGUADDACH** directeur du laboratoire de Chimie des Matériaux de l'Université d'Oran, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour ces qualités tant scientifiques qu'humaines.*

*Je remercie également Monsieur le **Pr Bouchemma Ahcene (Université d'OEB)**, pour son aide et l'honneur d'accepter de présider ce jury.*

*Je remercie également : **Dr Nacer Houria (Université d'OEB)** d'avoir accepté de siéger dans mon jury de thèse, c'est un grand honneur de vous avoir.*

*Je tiens également à remercier **Dr Morakchi Karima (Université d'Annaba)** qui me fait l'honneur de siéger à ce jury de soutenance de thèse.*

*Je tiens également à remercier vivement **Dr Amine Morsli (Université d'Oran)** pour avoir accepté l'invitation de siéger dans ce jury et d'examiner mon travail.*

*Je voudrai remercier les ingénieurs du laboratoire de chimie des matériaux et les ingénieurs de laboratoire de Chimie des Matériaux L.C.M, Université d'Oran / Ahmed BenBella, Oran.*

*Je remercie les docteurs au niveau de laboratoire d'Oran **Mr H.Sekkiou**, et **Mr Bouhadjar Boukoussa**, **M<sup>me</sup> Amel Djelad** et **M<sup>me</sup> Nabila Bouchiba** pour leur soutien.*

*Je voudrais aussi souligner la collaboration spéciale des collègues organiciens pour leur expertise et leur soutien technique durant toute la période de cette thèse.*

*Je tiens à remercier tous les collègues du Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée L.S.O.A.*

*Un grand merci aux ingénieurs des laboratoires de chimie Appliquée et Technologie des Matériaux, Département de Chimie(Univ OEB), surtout el Hadj*

*Merci d'être là et merci pour tout ce que vous avez fait pour moi.*

## Liste des figures

|  |    |
|--|----|
| Figure 1.1 : Principales familles de solides poreux.....   | 7  |
| Figure 1. 2:Structure de la zéolithe .....   | 8  |
| Figure 1.3: Obtention des structures LTA, SOD (sodalite) et FAU (faujasite) à partir des SBU cycle à 4 tétraèdres (4R) et cycle à 6 tétraèdres (6R).....       | 10 |
| Figure 1.4 : Mécanismes de formation des zéolithes. a) Formation à partir d'espèces dissoutes b) Réarrangement de la phase solide du mélange réactionnel ..... | 13 |
| Figure 1.5– Schéma de la synthèse des zéolithes.....   | 15 |
| Figure 1.6: Représentation schématique de la loi d'Ostwald ; cas de la zéolithe A (LTA) .....  | 16 |
| Figure 1.7 : Schéma des domaines d'application des zéolithes.....  | 21 |
| Figure 1. 8: Structure de la Faujasite .....   | 22 |
| Figure 1. 9:Unités secondaire de la faujasite.....   | 23 |
| Figure 1.10.synthèse Hydrothermale.....  | 24 |
| Figure 2. 1 :Représentation schématique de la diffraction.....   | 33 |
| Figure 2.2 :DRX de la zéolithe Y.....  | 33 |
| Figure 2.3 :Exploitations des isothermes d'adsorption avec la méthode « t-plot ».....  | 37 |
| Figure 2.4. Transformée liée de Dubinin-Raduskevich.....   | 38 |
| Figure 2.5 :Les cinq types d'isothermes .....  | 39 |
| Figure 2.6 : Exemple d'un spectre IR d'une NaHY.....   | 40 |
| Figure 2. 7: MEB de la zeolithe Y .....  | 41 |
| Figure 2.8 :Déplacement chimique pour divers groupements Si (nAl) de la charpente des zéolithes).....  | 42 |
| Figure. 3. 1 :Organigramme de synthèse de la zéolithe Y.....   | 49 |
| Figure 3.2. Organigramme de synthèse de la zéolithe Y à partir des sources naturelle .....   | 56 |
| Figure. 3. 3 :Spectre de diffractions des rayons X de la zéolithe Y cristallisé à 75°C pendant 4 jours.....  | 58 |
| Figure . 3. 4 :Spectres de diffractions des rayons X des zéolithe Y cristallisé à différent température (ludox).....   | 59 |
| Figure. 3 .5 : Spectres de diffractions des rayons X des zéolithe Y cristallisé à différent température(zéosil) .....  | 59 |

|   |    |
|---|----|
| Figure.3.6 Spectres de diffractions des rayons X des zéolithe Y cristallisé à différent température (silica gel).....   | 60 |
| Figure 3.7 :Spectres de diffractions des rayons X des zéolithe Y cristallisé à température ambiante.....  | 60 |
| Figure 3.8 : Spectres de diffractions des rayons X des zéolithes Y cristallisées en changeant le rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ à la température de $75^\circ\text{C}$ ..... | 61 |
| Figure 3. 9 :Spectre DRX kaolin et métakaolin ,zéolithe Y.....  | 62 |
| Figure 3.10 : Courbe ATG du kaolin.....   | 63 |
| Figure 3.11 : Courbe DTG du Kaolin.....   | 64 |
| Figure 3.12 : Courbe ATG de la zéolithe Y.....  | 64 |
| Figure 3. 13: Courbe DTG de la zéolithe Y.....  | 65 |
| Figure 3.14 : Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K de la zéolithe :a (source synthétique),b :source naturelle.....  | 66 |
| Figure 3. 15: Spectres FTIR du kaolin,métakaolin,zéoliteY.....  | 67 |
| Figure 3.16 :Micrographies des différentes zéolithes ; Na-Y obtenue par: (a) aluminate de sodium, (b) métakaolin.....   | 68 |
| Figure 4.1:émission mondiale à effet de serre.....  | 74 |
| Figure 4.2:un modèle moléculaire du dioxyde de carbon Qui est une molécule linéaire, l'angle est égal à $180^\circ$ .....   | 75 |
| Figure 4.3: Variation de l'énergie potentielle en fonction de la distance lors de la physisorption.....   | 79 |
| Figure 4.4 :Mécanisme d'adsorption.....   | 79 |
| Figure 4. 5: classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.....  | 80 |
| Figure 4.6 :Isothermes d'adsorption de $\text{CO}_2$ à $0^\circ\text{C}$ .....  | 82 |
| Figure 4.7: illustration du cadre en zéolithe Y.....  | 83 |
| Figure 4. 8 :Isothermes d'adsorption de $\text{CO}_2$ , (a) modèles Langmuir, (b) modèles Freundlich et (c) modèles Sips.....   | 85 |
| Figure 5.1. Synthèse classique du produit Biginelli.....  | 94 |
| Figure 5.2 : Intermédiaire proposé par Folkers et Johnson.....  | 95 |
| Figure 5. 3 : Formation de 3,4-dihydropyrimidinone par condensation aldolique.....  | 95 |
| Figure 5.4 : Formation de 3,4-dihydropyrimidinone par condensation de Knoevenagel.....  | 96 |
| Figure 5.5: catalyseur acide.....   | 96 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure 5.6: catalyseur basique.....  | 96  |
| Figure 5.7 :Réactions asymétriques de Biginelli: accès aux DHPM chirales.....  | 97  |
| Figure 5. 8:Synthesis of conventional dihydropyrimidinones in the presence of zeolite-supported heteropolyacid under reflux condition..... | 98  |
| Figure 5.9:General preparation of 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-ones 4(a-c).....  | 98  |
| Figure 5.10 : Réaction de Biginelli catalysée par l'acide chlorhydrique.....   | 99  |
| Figure 5.11 : Réaction de Biginelli catalysée par :NaY,ZnY,FeY,CuY.....  | 99  |
| Figure 5.12: Réaction de Biginelli catalysée par le matériau Cu-NaY.....   | 101 |
| Figure 5.13 : Réaction de Biginelli catalysée par le matériau Cu-NaY(Variation du solvant et temps de réaction).....                       | 102 |



## Liste des tableaux

|  |     |
|--|-----|
| Tableau 1 .1 : Exemples de solides microporeux cristallisés avec la dimensionnalité de leur système de canaux et la taille des pores.....  | 8   |
| Tableau 1. 2 :Étapes clés du développement des zéolithes synthétiques.....   | 11  |
| Tableau 1.3 :Propriété de la Faujasite.....  | 23  |
| Tableau 2. 1. les positions des pics de diffraction des rayons X de la zéolithe Y.....   | 34  |
| Tableau 2.2 : les caractéristiques des principaux adsorbants industriels.....  | 36  |
| Tableau 3.1 :les quantités utilisé dans la réaction (changement de source de silice,Ludox).....  | 48  |
| Tableau 3.2 :les quantités utilisé dans la réaction (changement de source de silice,Silica gel).....   | 50  |
| Tableau 3.3 :les quantités utilisé dans la réaction (changement de source de silice,zéosil).....   | 51  |
| Tableau 3.4 : Les quantités de réactifs utilisées dans la préparation de la zéolithe Y en faisant avec différentes sources de silice rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}$ ..... | 53  |
| Tableau 3.5 :Analyse élémentaire(Kaolin).....  | 53  |
| Tableau 3.6 :Analyse élémentaire(Métakaolin).....  | 54  |
| Tableau 3.7 :Analyse élémentaire(Zéolithe).....  | 54  |
| Tableau 3.8 :les quantités utilisé dans la réaction (source naturelle.....   | 55  |
| Tableau 3.9 : Comparaison des positions des pics de diffraction des rayons X de la zéolithe Y avec un spectre de référence.....  | 58  |
| Tableau 3. 10 : Propriétés texturales de la zéolithe Na-Y obtenue à partir d'aluminate de sodium et le kaolin.....   | 66  |
| Tableau 4.1. Modèles de Langmuir, Freundlich et Sips pour l'adsorption du $\text{CO}_2$ sur les zéolithes échangée.....  | 85  |
| Tableau 4.2. Comparison of $\text{CO}_2$ adsorption capacities on different adsorbent materials.....   | 86  |
| Tableau 5.1 : Optimisation de la réaction de Biginelli.....  | 100 |
| Tableau 5.2 :Variation de la quantité de catalyseur de Cu-NaY.....   | 101 |
| Tableau 5.3 :Variation des solvant et le temps de la réaction .....  | 101 |

## **LISTE D'ABREVIATION**

XRD Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre

FTIR spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

MEB Microscopie électronique à balayage

ATG : Analyse thermogravimétrique

ATD : Analyse thermodifférentielle

BET : Méthode Brunauer, Emmett et Teller

## SOMMAIRE

|  |    |
|--|----|
| Dédicace   |    |
| Remerciements  |    |
| Liste des figures  |    |
| Liste des tableaux   |    |
| Sommaire   |    |
| Introduction générale.....   | 1  |
| Référence.....   | 3  |
| <b>Chapitre 1 : Rappel bibliographique</b>                         |    |
| I.1.Introduction .....   | 7  |
| I.2.Zéolithes.....   | 7  |
| I.3.Nomenclature des zéolithes.....                                | 8  |
| I.4.Structure des zéolithes.....                                   | 9  |
| I.5.Les types des zéolithes .....                                  | 10 |
| I.5.a.Zéolithes naturelles.....                                    | 11 |
| I.5.b.Zéolite artificielle.....                                    | 11 |
| I.6.Synthèse des zéolithes.....                                    | 13 |
| 1.6.a. Nucléation.....   | 15 |
| 1.6.b. Croissance des cristaux.....                                | 15 |
| I.7.Principaux facteurs influant sur la synthèse de zéolithes..... | 16 |
| 1.7.a.La température et la durée de synthèse.....                  | 16 |
| I.7.b. L'ajout de germes.....                                      | 17 |
| I.7.c. L'agitation.....  | 17 |
| I.7.d. L'influence de pH. ...                                      | 17 |
| I.7.e. Les agents structurants.....                                | 17 |
| I.7.f .Le vieillissement .....                                     | 18 |
| 1.7.g .La nature des réactifs et la composition du mélange.....    | 18 |
| I.8 . Propriétés physico-chimiques.....                            | 18 |
| I.8.a.Propriétés acido-basiques.....                               | 18 |
| I.8.a.1- Les sites acides de Bronsted.....                         | 18 |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>I.8.a.2- Les sites de Lewis .....</b>                | <b>18</b> |
| <b>I.8.b.Autres propriétés.....</b>                     | <b>19</b> |
| ❖ Toxicité.....   | 19        |
| ❖ Réactivité.....                                       | 19        |
| ❖ Risques d'explosion et d'incendie.....                | 19        |
| ❖ Stockage et manutention.....                          | 19        |
| <b>I.9.Applications des zéolithes.....</b>              | <b>19</b> |
| <b>I.9.a.Adsorption.....</b>                            | <b>19</b> |
| <b>I.9.b.Catalyse.....</b>                              | <b>20</b> |
| <b>I.9.c.L'échange ionique.....</b>                     | <b>20</b> |
| <b>I.10.Nouvel application .....</b>                    | <b>21</b> |
| ➤ Les zéolithes pour applications photovoltaïques ..... | 21        |
| ➤ Les zéolithes pour application antibactérienne.....   | 21        |
| <b>II.CONNAISSANCE ACTUELLE SUR LA ZEOLITHE .....</b>   | <b>21</b> |
| <b>II.1. Faujasite.....</b>                             | <b>21</b> |
| <b>II.2.Propriété de la zéolithe Y.....</b>             | <b>23</b> |
| <b>II.3.Synthèse.....</b>                               | <b>24</b> |
| <b>II.4.Application.....</b>                            | <b>25</b> |
| <b>II.5 .Conclusion.....</b>                            | <b>25</b> |
| <b>Référence .....</b>                                  | <b>26</b> |

## Chapitre 2 :Techniques expérimentales

|  |    |
|--|----|
| I.Introduction.....  | 32 |
| II.Diffraction des rayons X. ....                          | 32 |
| III.Analyse thermogravimétrique (ATG) .....                | 34 |
| IV.Détermination de la surface spécifique .....            | 35 |
| IV.1.Méthode BET .....                                     | 35 |
| IV.2.Méthode du t-plot. ....                               | 36 |
| IV.3. Méthode microporeux Dubinin-Raduskevich (D-R) .....  | 37 |
| IV.4.Méthode Barrett–Joyner–Halenda (BJH).....             | 38 |
| V. Les différents types d’isothermes .....                 | 39 |
| VI.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ..... | 39 |
| VII.Le microscope électronique à balayage (MEB) .....      | 41 |
| VIII.Autre Caractérisation .....                           | 42 |
| IX. Conclusion .....                                       | 43 |
| Référence .....  | 44 |

## Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation des zéolithes

|   |    |
|---|----|
| I. Synthèse de la zéolithe Y à partir de sources commerciales ..... | 47 |
| I.1.Changement de source de silice .....                            | 47 |
| I.1.1. Expérimental 1 .....   | 47 |
| I.1.a Réactifs .....  | 47 |
| I.1.b. Méthode de synthèse .....                                    | 47 |
| I.1.2. Expérimental 2.....  | 50 |
| I.1.2.a. Réactifs .....   | 50 |
| I.1.2.b. Méthode de synthèse .....                                  | 50 |
| I.1.3. Expérimental 3.....  | 50 |
| I.1.3.a. Réactifs .....   | 50 |
| I.1.3.b. Méthode de synthèse .....                                  | 51 |
| I.2.Changement de la température .....                              | 51 |
| I.2.a. Réactifs .....   | 51 |
| I.2.b. Méthode de synthèse .....                                    | 51 |

|  |    |
|--|----|
| I.3. Changement du rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .....             | 52 |
| I.3.a. Réactifs .....  | 52 |
| I.3.b. Méthode de synthèse .....   | 52 |
| II. Synthèse de la zéolithe Y à partir d'une source naturelle .....                      | 53 |
| II.1. Traitement de l'argile .....   | 53 |
| II.1.a. Description de l'argile utilisée .....   | 53 |
| II.1.b. Méthode de traitement .....  | 54 |
| 1-Broyage et Tamisage .....  | 54 |
| 2-Activation thermique .....   | 54 |
| 3-Activation thermique en présence de carbonate de sodium .....                          | 54 |
| II.2. Synthèse.....  | 54 |
| II.2.a . Réactifs.....   | 54 |
| II.3.b. Méthode de synthèse.....   | 55 |
| III. Caractérisation des zéolithes .....   | 57 |
| III.1. Analyse DRX (Synthèse de la zéolithe y à partir de produits purs) .....           | 57 |
| III.1.a.Zéolithe Y obtenue à partir de trois sources différentes de silice .....         | 57 |
| III.1.b. Zéolithe Y obtenue avec des températures de cristallisation différentes.....    | 59 |
| III.1.c. Cristallisation à température ambiante.....                                     | 60 |
| III.1.d. Changement du rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .....         | 61 |
| III.2. Analyse DRX (Synthèse de la zéolithe Y à partir du kaolin, source naturel ) ..... | 62 |
| III.3. Analyse thermogravimétrique e (A.T.G) ATD .....                                   | 63 |
| III.3.a. Interprétation de l'ATG du kaolin .....   | 63 |
| III.3.d. Interprétation de l'ATG DE zéolithe.....  | 64 |
| III.4. Surface et volume poreux .....  | 65 |
| III.5. Caractérisation par spectroscopie infrarouge .....                                | 67 |
| VI. Morphologie .....  | 68 |
| VII. Conclusion.....   | 69 |
| Référence.....   | 70 |

## Chapitre 4 :Adsorption du $\text{CO}_2$

|  |    |
|--|----|
| I. Introduction .....                                | 74 |
| II. Propriétés physiques et chimiques .....          | 75 |
| III. Méthodes de capture du dioxyde de carbone ..... | 75 |
| III.1. Absorption .....                              | 75 |
| III.2. Séparation membranaires .....                 | 76 |

|   |    |
|---|----|
| III.3.Séparation cryogénique .....                                | 76 |
| III.4- Adsorption .....   | 76 |
| IV. Matériaux utilisé pour la capture du dioxyde de carbone ..... | 76 |
| IV.a- Les charbons .....  | 76 |
| IV.b- La kaolinite .....  | 76 |
| . IV.c- Les amines .....  | 77 |
| IV.d- Les matériaux mésoporeux.....                               | 77 |
| IV.e- Les zéolithes.....  | 77 |
| IV .f- Chitosan .....   | 78 |
| V. L'adsorption .....   | 78 |
| V.1. Définition .....   | 78 |
| V.2. Les types d'adsorption .....                                 | 78 |
| V.2.a. Adsorption physique .....                                  | 78 |
| V.2.b. Adsorption chimique: chimisorption .....                   | 79 |
| V.3. Mécanisme et cinétique d'adsorption .....                    | 79 |
| V.4. Classification des isothermes d'adsorption .....             | 80 |
| V.4.a. Classe L .....   | 81 |
| V.4.b. Classe S .....   | 81 |
| V.4.c. Classe H .....   | 81 |
| V.4.d. Classe C .....   | 81 |
| VI. Partie expérimental L'adsorption du CO <sub>2</sub> .....     | 82 |
| VI.1. L'échange ionique.....                                      | 82 |
| VI.2. Adsorption de CO <sub>2</sub> .....                         | 82 |
| VI.3. Isothermes d'adsorption.....                                | 83 |
| VI.3.a. Equation de Langmuir .....                                | 83 |
| VI.3.b. Equation de Freundlich .....                              | 84 |
| VI.3.c. Modèle de Sips.....                                       | 84 |
| VII. Conclusion.....  | 88 |
| Référence.....  | 89 |

## Chapitre 5 : Réaction de Biginelli

|  |    |
|--|----|
| I. Introduction .....                              | 94 |
| II. Mécanisme de la réaction de BIGINELLI .....    | 94 |
| II.1. Mécanisme de Folkers et Johnson (1933) ..... | 94 |

|  |            |
|--|------------|
| <b>II.2. Mécanisme de Sweet et Fissekis (1973)</b> .....                               | <b>95</b>  |
| <b>II.3. Mécanisme de Atwal et O'Reilly (un processus en deux étapes) (1987)</b> ..... | <b>96</b>  |
| <b>II.4. Cepanec (experimental evidence) 2007</b> .....                                | <b>96</b>  |
| <b>II.5 Mécanisme de Shun-Jun Ji 2010</b> .....  | <b>97</b>  |
| <b>III. Applications de la réaction de Biginelli</b> .....                             | <b>97</b>  |
| <b>III.1.Application pharmacologiques</b> .....  | <b>97</b>  |
| <b>III.2. Les travaux réalisés utilisant les zéolithes</b> .....                       | <b>98</b>  |
| <b>IV. Partie expérimentale.</b> .....   | <b>98</b>  |
| <b>IV.1. Méthode de synthèse dans les conditions classiques</b> .....                  | <b>99</b>  |
| <b>IV.2. L'échange ionique</b> .....   | <b>94</b>  |
| <b>IV.3. Réaction en présence de zéolithe Y échangé</b> .....                          | <b>99</b>  |
| <b>IV.4. Variation de la quantité de catalyseur</b> .....                              | <b>100</b> |
| <b>IV.5. Variation du solvant et temps de réaction</b> .....                           | <b>101</b> |
| <b>V. Conclusion</b> .....   | <b>102</b> |
| <b>Référence</b> .....   | <b>103</b> |
| <b>Conclusion general</b> .....  | <b>104</b> |

**Annex**

**Résumé**

**CONTRIBUTION SCIENTIFIQUE**



# **Introduction**

## **générale**

## INTRODUCTION GENERALE

Les changements climatiques rapides et souvent à conséquences graves ont alarmé les pouvoirs publics. Ces changements sont à priori causés par les gaz à effet de serre. La réduction des émissions du gaz carbonique (gaz à effet de serre) plus généralement ont été développées. La capture de CO<sub>2</sub> constitue un réel défi technologique, ce gaz est le principal gaz à effet de serre [1,2] .

L'augmentation des besoins énergétiques dans le monde entier laisse penser que les émissions de CO<sub>2</sub> continueront d'augmenter pendant encore quelques années. Plusieurs adsorbants commerciaux comme le charbon actif ou les zéolithes, peuvent être mis en œuvre. On les trouve en filtration et piégeage de polluants gazeux ou liquides, selon leur porosité. Dans un contexte de développement durable, la cohérence impose d'identifier et d'utiliser des ressources écologiques et renouvelables [3,4] .

Le procédé de séparation par adsorption forme aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes. Ces procédés ont déjà montré leur capacité dans le traitement de polluants.

Les matériaux poreux présentent un grand nombre de cavités. L'existence de ces cavités crée une surface interne importante. Il en résulte une grande surface par unité de volume. On distingue ainsi :

- les matériaux microporeux, qui possèdent des pores de taille inférieure à 2 nm et dont font partie les zéolithes.
- les solides macroporeux dont les pores mesurent plus de 50 nm.
- les matériaux mésoporeux qui constituent une catégorie intermédiaire [5].

Les zéolites sont des matériaux très répandus dans un grand nombre d'applications. Ce sont des minéraux naturels ou synthétiques utilisés à grande échelle dans l'industrie chimique moderne de la pétrochimie à l'agrochimie en passant par les détergents et la purification de l'eau.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'utilisation des sources naturelles dans les synthèses par de nombreux laboratoires dans le monde se justifient par leur abondance dans la nature comme les déchets de riz, les argiles (bentonite ,Kaolin...) et l'importance de leurs surfaces et leur prix bas [6,7] .

L'objectif de ce travail de thèse est tout d'abord de synthétiser des matériaux zéolitiques issus de source naturelle et choisis pour leurs propriétés physico-chimiques. Dans notre étude nous rapportons pour la première fois la synthèse des zéolites Y en utilisant le kaolin algérien extrait du Djebel Debbagh, (Guelma, Algérie) comme source d'aluminium.

Les matériaux synthétisés sont fonctionnalisés par incorporation de métaux :  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ . Les matériaux fonctionnalisés sont utilisés dans l'adsorption du  $\text{CO}_2$ . La nature de l'interaction d'adsorption est discutée utilisant les modèles théoriques de Langmuir, Freundlich et Sips.

Nous nous sommes également intéressés à l'utilisation de la zéolite préparée comme catalyseur dans la réaction de Biginelli dont les produits de synthèse sont utilisés dans des applications biologique et médicales.

Ce travail est structuré en cinq chapitres,

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique sur les zéolites plus particulièrement sur les zéolithes Y, leurs propriétés et leurs applications.

Le deuxième chapitre décrit les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail : DRX, ATG, IRTF, BET ...etc.

Le troisième chapitre présente les résultats de la synthèse du matériau zéolitique de type Y à partir de sources naturelles et de réactifs synthétiques, l'activation des matériaux synthétisés par le procédé d'échange ionique et leurs caractérisations.

Le quatrième chapitre présente l'application des matériaux synthétisés à l'adsorption du  $\text{CO}_2$  et le traitement des isothermes d'adsorption par les modèles de Langmuir, Freundlich et Sips.

Le cinquième chapitre est consacré à une nouvelle méthode d'accès aux dérivés 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one (DHPM) selon la réaction de Biginelli utilisant des zéolites Y, qui ont subi des échanges ioniques, comme catalyseurs.

Enfin dans la conclusion générale sont présentés les principaux résultats de ce travail de thèse.

## Référence

- [1] L. Hauchhum, P. Mahanta, Carbon dioxide adsorption on zeolites and activated carbon by pressure swing adsorption in a fixed bed, *Int J Energy Environ Eng*, 2014, 5, 349–356.
- [2] W. Shao, L. Zhang, L. Li, R. L. Lee, Adsorption of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on synthesized NaY zeolite at high temperatures, *Adsorption*, 2009, 15, 497–505.
- [3] A. A. Lamberov, E. Yu. Sitnikova, Influence of the Structure and Composition of Zeolite NaX on Carbon Dioxide Adsorption under Dynamic Conditions, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2013, Vol. 86, No. 6, pp. 879–885.
- [4] M.O. Sulyman, J. A. Abudaia, K.Y. Al-Azabi, Adsorption of CO<sub>2</sub> by Activated Carbon from Date Stones Filled into a Local Design of Automobile Exhaust, *GSTF International Journal of Engineering Technology*, May 2013, (JET) Vol.2 No.1.
- [5] J. Rouquerola, D. Avnir, D.H. Everett, C. Fairbridge, M. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing and K.K. Unger, Guidelines for the Characterization of Porous Solids, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1994, Vol. 87, 1-9.
- [6] Marcelo L. Mignoni, Diego I. Petkowicz, Nádia R.C. Fernandes Machado, Sibeles B.C. Pergher, Synthesis of mordenite using kaolin as Si and Al source, *Applied Clay Science* 41 (2008) 99–104]
- [7] M.M. Mohamed, F.I. Zidan, M. Thabet, Synthesis of ZSM-5 Zeolite from Rice Husk Ash: Characterization and Implications for Photocatalytic Degradation Catalysts, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 108(1):193-203

# **Chapitre I**

**Rappel bibliographique**

## Table des matières

|   |           |
|---|-----------|
| <b>I.1.Introduction .....</b>   | <b>7</b>  |
| <b>I.2.Zéolithes.....</b>   | <b>7</b>  |
| <b>I.3.Nomenclature des zéolithes.....</b>                                | <b>8</b>  |
| <b>I.4.Structure des zéolithes.....</b>                                   | <b>9</b>  |
| <b>I.5.Les types des zéolithes .....</b>                                  | <b>10</b> |
| <b>I.5.a.Zéolithes naturelles.....</b>                                    | <b>11</b> |
| <b>I.5.b.Zéolite artificielle.....</b>                                    | <b>11</b> |
| <b>I.6.Synthèse des zéolithes.....</b>                                    | <b>13</b> |
| <b>1.6.a. Nucléation.....</b>   | <b>15</b> |
| <b>1.6.b. Croissance des cristaux.....</b>                                | <b>15</b> |
| <b>I.7.Principaux facteurs influant sur la synthèse de zéolithes.....</b> | <b>16</b> |
| <b>1.7.a.La température et la durée de synthèse.....</b>                  | <b>16</b> |
| <b>I.7.b. L'ajout de germes.....</b>                                      | <b>17</b> |
| <b>I.7.c. L'agitation.....</b>  | <b>17</b> |
| <b>I.7.d. L'influence de pH. ... ..</b>                                   | <b>17</b> |
| <b>I.7.e. Les agents structurants.....</b>                                | <b>17</b> |
| <b>I.7.f .Le vieillissement .....</b>                                     | <b>18</b> |
| <b>1.7.g .La nature des réactifs et la composition du mélange.....</b>    | <b>18</b> |
| <b>I.8 . Propriétés physico-chimiques.....</b>                            | <b>18</b> |
| <b>I.8.a.Propriétés acido-basiques.....</b>                               | <b>18</b> |
| <b>I.8.a.1- Les sites acides de Bronsted.....</b>                         | <b>18</b> |
| <b>I.8.a.2- Les sites de Lewis .....</b>                                  | <b>18</b> |
| <b>I.8.b.Autres propriétés.....</b>                                       | <b>19</b> |
| ❖ <b>Toxicité.....</b>  | <b>19</b> |
| ❖ <b>Réactivité.....</b>  | <b>19</b> |
| ❖ <b>Risques d'explosion et d'incendie.....</b>                           | <b>19</b> |
| ❖ <b>-Stockage et manutention.....</b>                                    | <b>19</b> |

**I.9.Applications des zéolithes.....19**

**I.9.a.Adsorption.....19**

**I.9.b.Catalyse.....20**

**I.9.c.L'échange ionique.....20**

**I.10.Nouvel application .....21**

- **Les zéolithes pour applications photovoltaïques .....21**
- **Les zéolithes pour application antibactérienne.....21**

**II.CONNAISSANCE ACTUELLE SUR LA ZEOLITHE .....21**

**II.1. Faujasite.....21**

**II.2.Propriété de la zéolithe Y.....23**

**II.3.Synthèse.....24**

**II.4.Application.....25**

**II.5 .Conclusion.....25**

**Référence .....26**

Ce premier chapitre, donne brièvement quelques notions de base nécessaires à la compréhension du travail présenté dans ce mémoire. Il commence avec un rappel historique sur les zéolithes, puis la connaissance actuelle sur les zéolithes et enfin les propriétés de la zéolithe Y.

## I.1.Introduction

La révolution des zéolithes synthétique à commencer depuis leur découverte pour la première synthèse de la zéolithe par Saint-Claire Deville en 1862 [1] , et elles ont pris du succès en raison des propriétés diverses qui sont représentées par de nombreux avantages comme une pureté élevée, la taille, pores uniformes et de meilleures capacités d'échange d'ions entre autres par rapport aux zéolithes naturelles. La préparation de zéolithes synthétiques à partir de sources chimiques comme la silice et l'alumine est coûteuse. Ces coûts peuvent être réduits par l'utilisation de minéraux argileux.

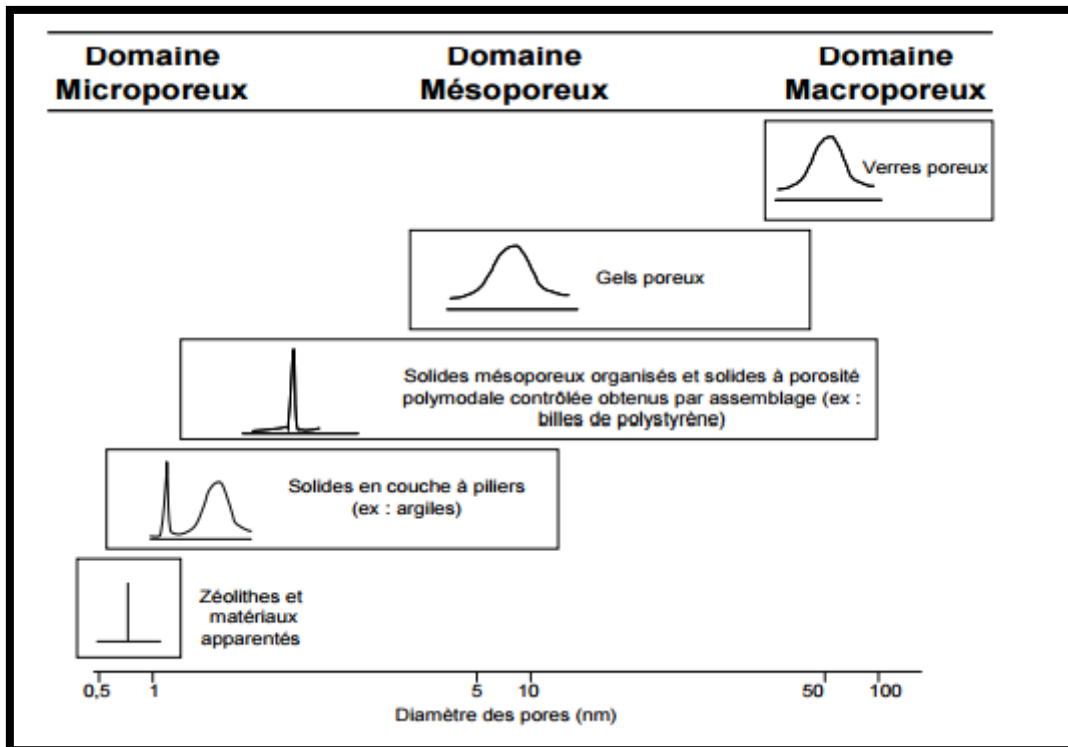


Figure 1.1 : Principales familles de solides poreux [2].

## I.2.Zéolithes

Le mot "zéolithe" vient du Grec zeô (qui signifie littéralement "je bous") et lithos ("pierre") ; cette dénomination est à mettre au compte du minéralogiste suédois Axel Frederik Cronstedt, qui l'emploie dès 1756 [3]. Les zéolithes ont une structure microporeuse très régulière formée par un réseau tridimensionnel [4]. La structure est composée de  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  et  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  dont les tétraèdres sont liés à leurs coins pour former des canaux et des cages. La charge négative sur le réseau est neutralisée par la charge positive des cations, généralement, des ions de métaux alcalins ou alcalino-terreux ( $M^+$ ) situés à l'intérieur des pores du matériau. La composition des zéolithes peut être

représentée par la formule générale :  $M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] mH_2O$  où  $n$  est la valence du cation  $M$  et  $x + y$  le nombre total de tétraèdres  $SiO_4$  et  $AlO_4^-$  par maille élémentaire [5].

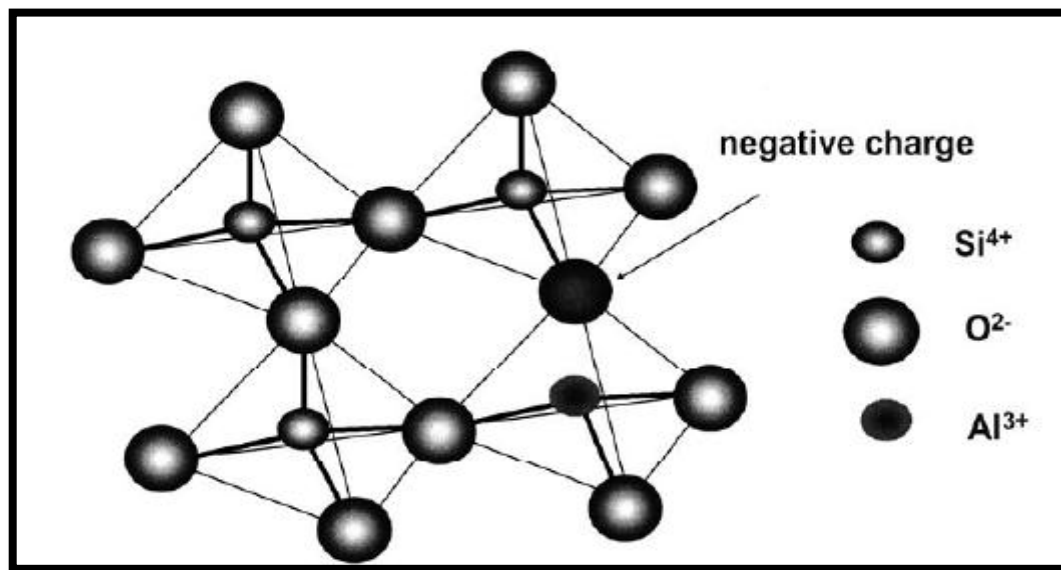


Figure 1. 2: Structure de la zéolithe [6].

### I.3.Nomenclature des zéolithes

Pour désigner les structures zéolithiques, la commission de l'Association internationale des zéolithes (IZA) a défini un code composé de trois lettres majuscules. Par exemple, FAU correspond à la structure Faujasite à laquelle les zéolithes bien connues X et Y appartiennent. La cinquième édition de l'Atlas des types de zéolithe récemment publiée par l'IZA décrit 133 structures zéolithiques. Des mises à jour régulières peuvent être trouvées sur le site web de l'IZA (<http://www.iza-structure.org/databases/>) [7].

**Tableau 1.1 : Exemples de solides microporeux cristallisés avec la dimensionnalité de leur système de canaux et la taille des pores [2] :**

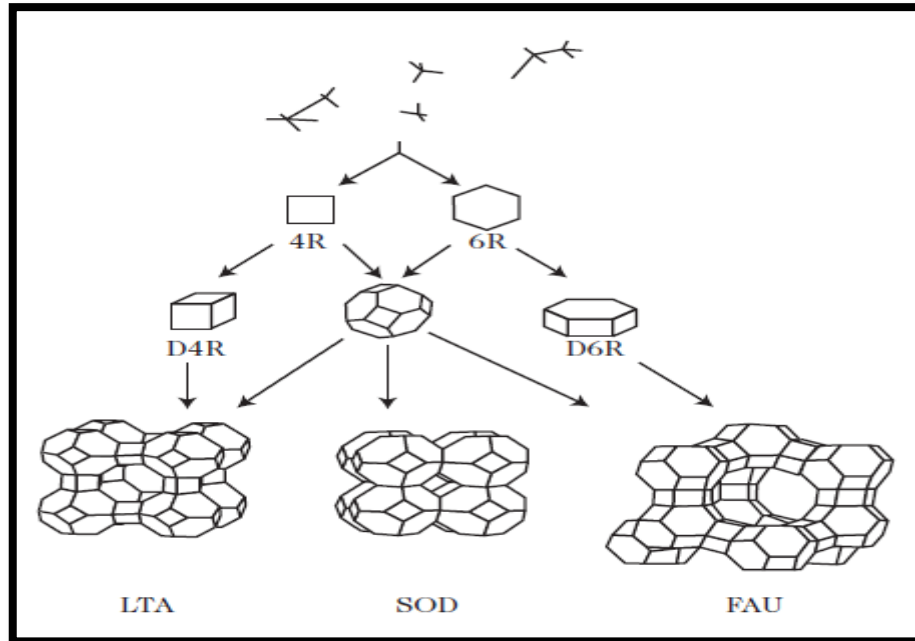
| Nom du matériau  | Code structural | Élément T de la charpente minérale | Dimensionnalité du système poreux | Ouverture des plus grands pores (nm) (nombre d'atomes T par ouverture) |
|------------------|-----------------|------------------------------------|-----------------------------------|--|
| Faujasite        | FAU             | Si, Al                             | 3D                                | 0,74 (12)  |
| Zéolithe $\beta$ | BEA             | Si, Al ou Si                       | 3D                                | 0,67 (12)  |
| Zéolithe A       | LTA             | Si, Al ou Al, P ou Ga, P           | 3D                                | 0,41 (8)   |

|                         |      |                             |              |           |
|-------------------------|------|-----------------------------|--------------|-----------|
| UTD-1F                  | DON  | Si ou Si, Al                | 1D           | 0,82 (14) |
| Cloverite               | -CLO | Ga, P                       | 3D           | 1,32 (20) |
| Chabazite               | CHA  | Si, Al ou Al, P<br>ou Ga, P | 3D           | 0,38 (8)  |
| Cancrinite              | CAN  | Si, Al                      | 1D           | 0,59 (12) |
| ZSM-5<br>(Silicalite-1) | MFI  | Si, Al<br>Si                | Si, Al<br>Si | 0,56 (10) |

#### I.4. Structure des zéolithes

Toutes les zéolithes sont formées par des enchainements de tétraèdres liés par leurs sommets, le centre T étant occupé par des atomes de silicium ou d'aluminium et les sommets par des atomes d'oxygène. Ces enchainements se développent dans les trois dimensions de l'espace [8].

les zéolithes pouvaient se réaliser en solution à partir d'unités aussi simples que des tétraèdres  $TO_4$  ( $T = Si, Al...$ ). La présence en solution d'unités de construction plus élaborées a donc été suggérée. Ces unités, actuellement proposées au nombre de 20 et appelées SBU (Secondary Building Units), ont été déterminées à partir de données structurales. Ainsi, la construction des structures FAU, LTA et SOD (Sodalite) peut être envisagée à partir des SBU cycle à 4 tétraèdres et cycle à 6 tétraèdres comme cela est schématisé sur la figure 1.3[9].



**Figure 1. 3 :Obtention des structures LTA, SOD (sodalite) et FAU (faujasite) à partir des SBU cycle à 4 tétraèdres (4R) et cycle à 6 tétraèdres (6R)[9].**

L'adsorption et les réactions catalytiques nécessitent la diffusion des molécules dans les micropores des zéolithes (la très grande majorité des sites actifs sont situés dans les micropores). C'est pourquoi seuls les micropores ayant des ouvertures d'au moins 8 atomes T (Al et Si) et O suffisamment larges pour autoriser cette diffusion sont généralement considérés. La plupart des zéolithes sont classées en trois catégories définies par le nombre d'atomes T (8, 10 ou 12 atomes) dans les ouvertures de pores les plus larges [7] :

- zéolithes à petits pores avec des ouvertures à 8 atomes T qui ont des diamètres libres de 0,3 à 0,45 nm (3–4,5 Å) ;
- zéolithes de taille de pore intermédiaire : ouvertures à 10 atomes T, diamètreslibres de 0,45 à 0,6 nm (4,5–6 Å);
- zéolithes à larges pores : ouvertures à 12 atomes T, diamètres libres de 0,6 à 0,8 nm (6 à 8 Å).

### **1.5. Les types des zéolithes**

Plus de 150 zéolithes synthétiques et 40 zéolithes d'origine naturelle sont connues. [10].

**I.5.a. Zéolithes naturelles**

Il y'a plus de 40 zéolithes recensées dans le monde. Les zéolithes naturelles ont été utilisées assez largement dans de nombreux domaines de la construction de pierre, ciment, pouzzolane, charge pour papier ... etc. Elles sont également intensivement étudiées pour leur applicabilité dans la suppression des polluants, tels que les métaux lourds, les anions inorganiques, les phénols, les pesticides et les colorants dans les milieux aqueux. Elles ont une capacité d'échange d'ions relativement élevée et un coût faible [11]. Parmi les zéolithes naturelles découvertes on trouve : la mordénite, la clinoptilolite, l'analcime, la heulandite, la natrolite, la thomsonite, la stilbite et la laumontite. Les zéolites naturelles sont plus applicables lorsqu'il n'y a pas de besoins énormes et moins d'exigences de qualité mais elles ne peuvent pas répondre aux besoins énormes de l'industrie et donc il devient nécessaire d'utiliser des zéolithes synthétisées [12].

**I.5 .b. Zéolite artificielle**

L'avènement de zéolithes synthétiques et simultanément à la découverte de larges bassins sédimentaires qui ont permis leur utilisation pour de nombreuses applications. Les premières zéolithes synthétiques (appelées X, Y, A) ont rapidement trouvé des applications dans différents domaines (Tableau 1.2) [7].

**Tableau 1. 2– Étapes clés du développement des zéolithes synthétiques [7].**

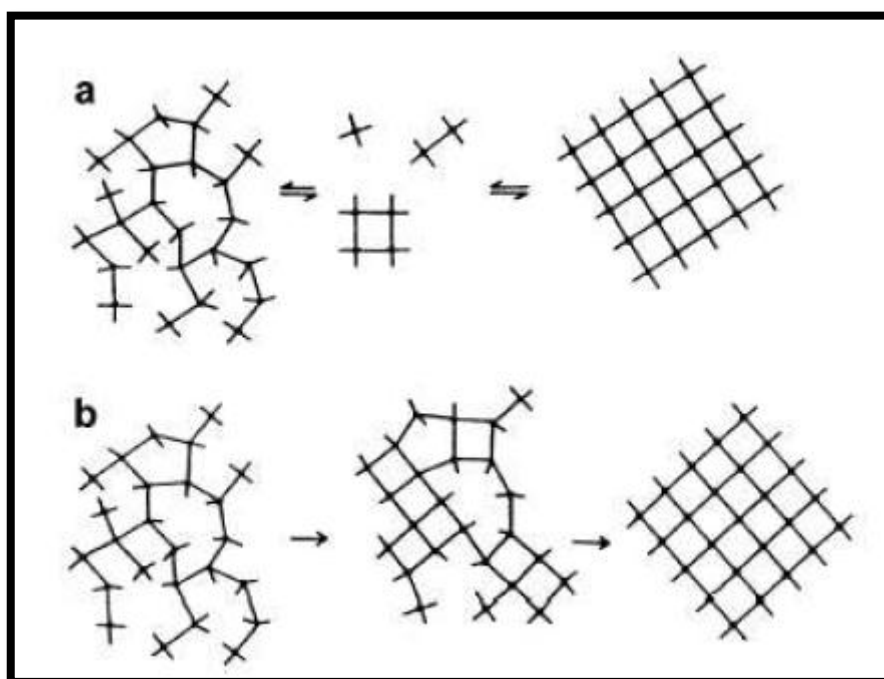
|  |  |
|--|--|
| <b>1930-1940</b>   | Travaux pionniers de Barrer en synthèse et adsorption  |
| <b>1949-1954</b><br>Applications en :<br>– séchage,<br>séparation n-<br>isoalcanes (Union<br>Carbide, 1959)<br>– | Découverte et synthèse des zéolithes A, X, Y (Milton, Breck)   |
| <b>1954</b>  | Commercialisation des zéolithes A, X, Y (Union Carbide)<br>catalyse : isomérisation Y (Union Carbide, 1959), craquage<br>X (Mobil, 1962) |

|  |  |
|--|--|
|  | <p>– échange d'ion : zéolithe A en remplacement des phosphates dans les détergents (Henkel, 1974)</p>  |
| <p><b>1967-1969</b></p> <p><b>1980</b><br/><b>(années)</b></p> | <p>Synthèses de zéolithes (MFI , BEA) riches en silice (Mobil)</p> <p>Applications de la zéolithe MFI dans des procédés à sélectivité de forme :</p> <p>– conversion du méthanol en essence (années 1970, MTG Nouvelle-Zélande, 1986)</p> <p>– déparaffinage (1981)</p> <p>– isomérisation des xylènes (1974)</p> <p>Synthèse secondaire (désalumination, substitution isomorphique)</p> |
| <p><b>1982-1986</b></p> <p><b>1983</b></p>                     | <p>Synthèse d'aluminophosphates, SAPO, MeAPO, etc. (Union Carbide)</p> <p>Applications en :</p> <p>– isodéparaffinage (SAPO11, Chevron, 1997)</p> <p>– conversion du méthanol en oléfines MTO (SAPO34, UOP-Norsk Hydro)</p> <p>Synthèse de titanosilicalites TS1 (Enichem)</p> <p>Application en hydroxylation du phénol (1986)</p>  |
| <p><b>1992</b></p> <p><b>1994, 1998</b></p>                    | <p>Synthèse de tamis moléculaires mésoporeux MCM41 (Mobil)</p> <p>Zéolithes nanocristallines, Délamination (Corma)</p>   |

Les zéolithes de synthèse présentent de nombreux avantages comme une pureté élevée, la taille de pores uniforme, et de meilleures capacités d'échange d'ions [12].

### I.6.Synthèse des zéolithes

La zéolithe est habituellement synthétisée sous des conditions hydrothermales [13] c'est-à-dire en introduisant le gel réactionnel dans un autoclave placé ensuite à l'intérieur d'une étuve chauffée (la température étant comprise entre 60 et 200°C), en présence d'un agent minéralisateur qui peut être l'ion hydroxyde (pH basique : 11-14) ou fluorure (pH proche de la neutralité : 5-9). Le mélange contient en outre les sources d'éléments T (à savoir le silicium et l'aluminium) l'agent structurant (qui peut être inorganique ou organique) et enfin un solvant (généralement de l'eau) [14] . Lorsque la recherche sur la synthèse de zéolithes s'est intensifiée à partir des années 1940, deux mécanismes ont été proposés respectivement par Barrer [15] et Flanigen [16] (Figure 1.4). Barrer propose un schéma de cristallisation à partir d'espèces dissoutes, dans lequel la nucléation a lieu directement en solution. Selon ce principe, la croissance des nuclei s'effectue suite à l'incorporation d'espèces présentes en solution, sous forme d'anions silicates formés après dissolution de la phase amorphe. La phase solide du gel constitue alors un réservoir de réactifs, et la dissolution des espèces siliciques et aluminiques est favorisée par la présence de l'agent minéralisateur [17] .



**Figure 1.4 : Mécanismes de formation des zéolithes. a) Formation à partir d'espèces dissoutes b) Réarrangement de la phase solide du mélange réactionnel [18] .**

Flanigen considère plutôt un mécanisme de réorganisation de la phase solide, dans lequel la nucléation a lieu au sein de cette phase solide. Il s'agit là d'une cristallisation se

traduisant par une transformation solide – solide. Les ions hydroxydes présents dans le gel conduisent à la dissociation de la phase amorphe (solide) en tétraèdres, puis des unités anioniques polyédriques similaires à celles prédites par Barrer se forment sous l'action des cations dans la phase solide [16]. La zéolithe A de type structural LTA, a été synthétisée en laboratoire et brevetée par Milton en 1953[19]. La synthèse des zéolithes a depuis évolué pour l'obtention de nouvelles structures et de nouvelles propriétés.

Ces évolutions ont été possibles grâce à l'utilisation de nouveaux structurants comme les cations ammoniums quaternaires telle que le bromure de tétrapropyl ammonium qui est utilisé pour la synthèse de la zéolithe ZSM-5[20] et le tétraéthyl ammonium (TEA) qui est utilisé pour la synthèse de la zéolithe bêta[21] .

Le kaolin est un matériau disponible à bas prix et qui est utilisé pour la synthèse de nombreux types de zéolithes, car il contient à la fois  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La zéolithe A est le produit le plus connu préparé à partir de kaolin ou de méta-kaolin sans aucune source de silice supplémentaire. En ajoutant des sources supplémentaires de silice, les zéolithe X , P et Y peuvent être également préparés à partir du kaolin [22] .

Les zéolithes peuvent également être obtenues à partir de matières premières tels que le verre volcanique, diatomite et récemment des cendres volantes. Une autre forme de synthèse de la zéolithe est la transformation d'un type de zéolithe en d'autres types de zéolithes [23] .

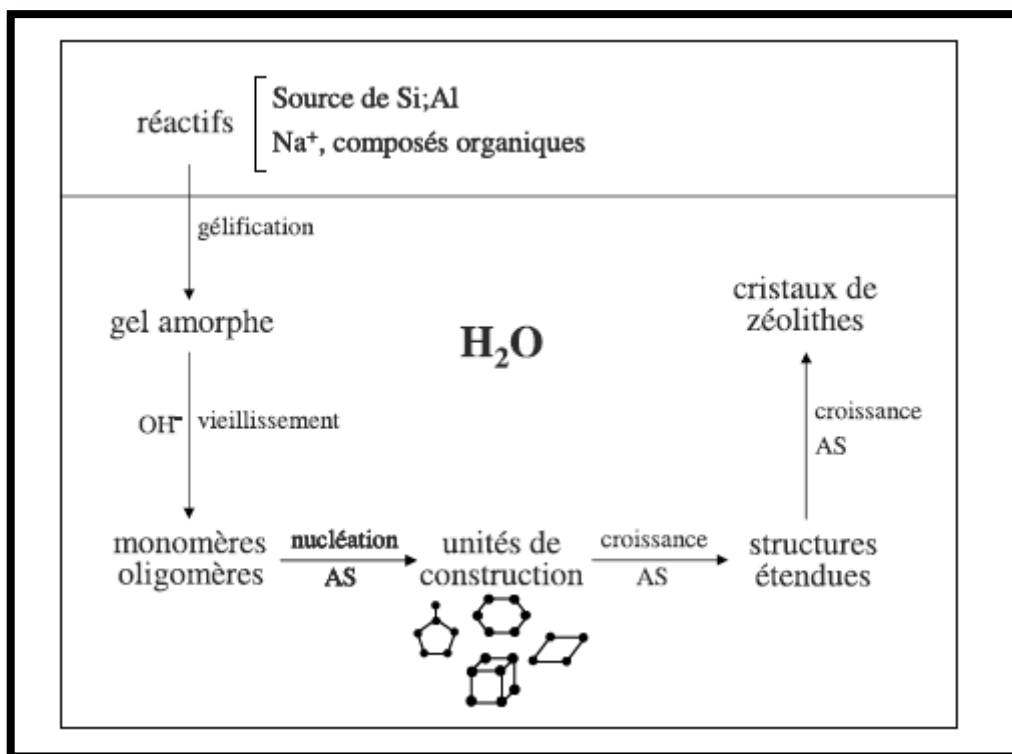


Figure 1.5: Schéma de la synthèse des zéolithes [7].

Ce processus de synthèse des zéolithes est appelé zéolithisation. Comme dans la cristallisation, la zéolithisation peut être divisée en deux étapes : nucléation puis croissance des cristaux.

### 1.6.a. Nucléation

La nucléation initiale (ou primaire) à partir de la solution labile peut être homogène (formation spontanée) ou hétérogène (induite par des impuretés) ; la nucléation secondaire est induite par des cristaux. La nucléation est un phénomène activé, sa vitesse augmentant avec la température (selon Arrhenius).

### 1.6.b. Croissance des cristaux

La croissance des cristaux (ou des nuclei) de zéolithes se produit à l'interface cristal-solution par condensation d'espèces dissoutes (unités de construction secondaires ou espèces plus étendues) [7].

### 1.7.Principaux facteurs influant sur la synthèse de zéolithes

La synthèse de zéolithes est liée aux rôles que peuvent jouer certains paramètres comme la température, le temps de synthèse, l'ajout de germes, l'agitation, l'influence du pH, les agents structurants, le vieillissement, la nature des réactifs et la composition du mélange.

#### 1.7.a. La température et la durée de synthèse

Il s'agit de deux paramètres étroitement liés, en effet la température détermine la vitesse de cristallisation, et la durée de synthèse qui doit donc souvent être adaptée en conséquence. Il ne faut pas toutefois dépasser certaines limites, car des températures trop élevées risquent d'entraîner la dégradation des molécules organiques structurantes et/ou provoquer la formation de phases denses ou amorphes. La pureté des matériaux obtenus peut également être liée à la température et à la durée de synthèse. En effet, les zéolithes étant des phases métastables, une durée de cristallisation trop courte associée à une température basse peut entraîner une transformation partielle des gels réactionnels et ainsi causer l'apparition d'une phase en partie amorphe. Au contraire une durée de synthèse trop longue favorise la formation de phases thermodynamiquement plus stables non désirées telles que le quartz. Ceci est illustré sur la Figure 1.6 avec la transformation de la zéolithe A (LTA) successivement en sodalite (SOD) puis en quartz lorsque la durée de synthèse augmente [23].

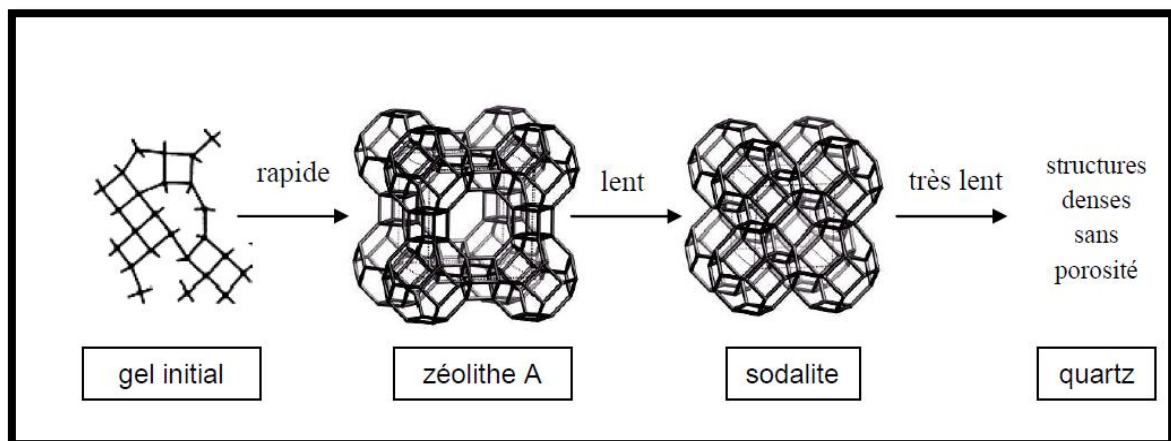


Figure 1.6: Représentation schématique de la loi d'Ostwald ; cas de la zéolithe A (LTA) [24].

**I.7.b. L'ajout de germes**

L'ajout de germes dans un gel réactionnel permet d'augmenter la vitesse de cristallisation en créant des centres de nucléation privilégiés autour desquels s'effectuera la croissance cristalline. Cet effet a été étudié par Kerr [25] .

**I.7.c. L'agitation**

L'agitation du milieu réactionnel durant la phase de cristallisation va assurer une bonne homogénéisation du gel et sera également à l'origine d'une distribution étroite de la taille des cristaux. Elle peut aussi avoir une influence sur le type de zéolithe synthétisée, ce qui est le cas de M.M. H. Htun et al qui ont étudié ce facteur durant de la synthèse pour la zéolithe X (15 min, 30 min, 1hr, 1.5hr and 2 hrs). Ils ont remarqué l'apparition de deux phases (la faujasite et la zéolithe P) et ils ont constaté aussi que l'augmentation de la température de l'agitation peut provoquer la disparition de la faujasite [26] .

**I.7.d. L'influence du pH**

L'agent minéralisateur est l'espèce chimique qui rend possible la formation d'une phase solide organisée (zéolithe) à partir d'une phase solide non organisée, source des atomes de charpente, par un processus de dissolution – précipitation (cristallisation). Le principal rôle du minéralisateur est d'augmenter la concentration des espèces solubles (silicates, par exemple) et par conséquent la sursaturation de la solution. Les agents minéralisateurs utilisés sont les ions hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ) et fluorures ( $\text{F}^-$ ). L'ion fluorure a été employé pour la première fois par Flanigen en 1978[27].

**I.7.e. Les agents structurants**

Les "agents structurants" sont les espèces chimiques autour desquelles s'édifie les molécules. Ils peuvent être de nature minérale ou organique [16]. C'est en 1967 que Barrer et ses collaborateurs ont effectué a première synthèse hydrothermale en présence d'une molécule organique. L'emploi d'espèces organiques sera à l'origine de la découverte de nombreuses nouvelles structures, et cette pratique est largement répandue aujourd'hui [28].

M. Khatamian et al ont synthétisé la zéolithe ZSM-5 utilisant l'agent structurant l'hydroxyde de tétrapropylammonium (TPAOH) [29] .

### **I.7.f . Le vieillissement**

Il consiste à laisser murir le gel à une température inférieure à celle de la cristallisation de la zéolithe. Ceci a pour conséquence de stabiliser le germe d'une zéolithe donnée au détriment des autres et d'orienter le milieu de synthèse vers la formation de la phase zéolithique désirée [30] .

### **1.7.g . La nature des réactifs et la composition du mélange**

Le type de sources de silice ou d'aluminium peut avoir une importance dans la synthèse des zéolithes. En effet, une source de silice "polymérisée" (par exemple les silices précipitées de type Aerosil) et une silice sous forme de "monomères" (cas du tétraéthylorthosilicate ou TEOS) ne réagiront pas de la même manière vis-à-vis du milieu réactionnel (solubilisation plus ou moins rapide) et peuvent ainsi conduire à des différences au niveau des phases obtenues et/ou de la taille des cristaux [31].

Une zéolithe donnée ne peut se former que dans un domaine bien défini de rapports  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  du mélange réactionnel de départ. Le changement de ce paramètre peut conduire soit à une autre phase, soit à de l'amorphe ou un mélange de phases [32].

## **I.8 . Propriétés physico-chimiques**

### **I.8.a.Propriétés acido-basiques**

Les propriétés acido-basiques de nombreux catalyseurs solides, en particulier les argiles et les zéolithes, sont en général attribuées à leur acidité de surface, que celle-ci soit de Bronsted ou Lewis[33] .

#### **I.8.a.1- Les sites acides de Bronsted**

Les sites acides de types Brönsted qui sont des groupements hydroxyles de forte acidité portée par des tétraèdres  $\text{AlO}^4$  et des groupements hydroxyles terminaux de faible acidité qui se trouvent en bout des chaînes polymériques aluminosilicatées [34].

#### **I.8.a.2- Les sites de Lewis**

Les sites de Lewis sont capables d'accepter un doublet d'électrons. Seuls les sites protoniques sont actifs en catalyse acide, les sites acides de Lewis pouvant toutefois jouer un rôle, par exemple en exaltant la force acide des sites protoniques [7].

**I.8.b. Autres propriétés****❖ Toxicité**

Les zéolites sont reconnues non toxiques. Ils n'ont pas des effets négatifs sur le traitement biologique de l'eau, ni de toxicité aiguë sur les algues, les invertébrés ou les poissons.

**❖ Réactivité**

Les zéolites aluminiques présentent des réactions exothermiques avec les composés polaires adsorbables, en particulier l'eau ou les oléfines.

**❖ Risques d'explosion et d'incendie**

Ces risques sont sans objet pour les zéolites n'ayant adsorbé aucune substance.

**❖ Stockage et manutention**

Le stockage des zéolites déshydratantes doit évidemment se faire dans des récipients adaptés à l'usage. Il est vivement recommandé de porter masque, gants et lunettes et d'éviter la formation de poussières par écrasement ou attrition [35].

**I.9. Applications des zéolithes**

Les zéolithes sont largement utilisées dans des applications comme l'adsorption, la catalyse et l'échange ionique [36].

**I.9.a. Adsorption**

Traditionnellement les méthodes biologiques et chimiques sont utilisées pour l'enlèvement des polluants, mais ces techniques n'ont pas eu beaucoup de succès en raison de leur nature non-biodégradable. Les Techniques d'adsorption ont fait leurs preuves dans l'élimination des polluants [37]. Les zéolithes naturelles et synthétiques sont couramment utilisées dans des traitements par adsorption en raison des caractéristiques tridimensionnelles de leurs pores [38].

La diversité de structure et de composition chimique permet la construction de matériaux présentant des propriétés d'adsorption très sélectives vis-à-vis d'un composé précis, ce qui fait que le matériau pourra être utilisé par exemple pour l'extraction et le stockage de ce composé. On emploie souvent le terme de « tamis moléculaire » pour désigner les zéolithes. Elles permettent de séparer des molécules de taille et de nature différentes. Les faujasites sont utilisées dans la séparation d'hydrocarbures provenant du traitement du

Pétrole. Enfin, les zéolithes sont aussi utilisées dans la production d'oxygène médical à partir de l'air, ou pour piéger une partie du CO<sub>2</sub> libéré lors de la production du ciment[39 ,40].

### I.9.b. Catalyse

L'activité catalytique des zéolithes serait due aux groupements hydroxyles superficiels (sites de Bronsted) et dépendrait de la nature du cation échangé dans la zéolithe et de la température de la réaction. En effet, il existerait une certaine proportionnalité entre l'activité catalytique et l'un des trois paramètres suivants : l'acidité protonique, la nature du cation échangé et la température d'activation. La réaction de dismutation en phase gazeuse a lieu, généralement, entre des températures allant de 350 à 500 °C. Dans ce domaine, l'activité catalytique est optimale. La nature du cation échangé a une influence considérable sur l'activité. Selon la littérature, l'activité catalytique des catalyseurs à base de zéolithes varie selon la nature de l'élément introduit comme suit :

Cations de terres rares > H<sup>+</sup> > cations divalents > cations monovalents.

L'activité de chaque catalyseur serait, essentiellement, liée au caractère plus ou moins polarisant de chaque cation introduit. Plus le cation est petit et fortement chargé et plus il est polarisant et confère à la zéolithe une acidité de surface élevée. Le degré d'hydratation du cation introduit joue, également, un rôle important en ce qui concerne l'activité catalytique [41]. Aujourd'hui les catalyseurs zéolitiques jouent un rôle essentiel dans l'industrie du raffinage de pétrole et dans la pétrochimie ainsi que dans la protection de l'environnement [42]. La catalyse est l'une des technologies les plus importantes dans notre monde. Elle est largement utilisée dans l'industrie de production et de traitement de déchets pour l'élimination des polluants [43].

### I.9.c. L'échange ionique

Les échangeurs d'ions sont des matériaux solides qui sont capables de prendre des ions chargés à partir d'une solution et libérer une quantité équivalente d'autres ions dans la solution. La capacité d'échanger des ions est due aux propriétés de la structure des matières. [43]

La principale utilisation de zéolithes comme agents d'échange d'ions est destinée aux applications d'adoucissement de l'eau dans l'industrie des détergents et l'utilisation de remplacement des phosphates, l'élimination des radio-isotopes Cs<sup>+</sup> et Sr<sup>2+</sup> par échange d'ions des déchets de flux radioactifs [36].

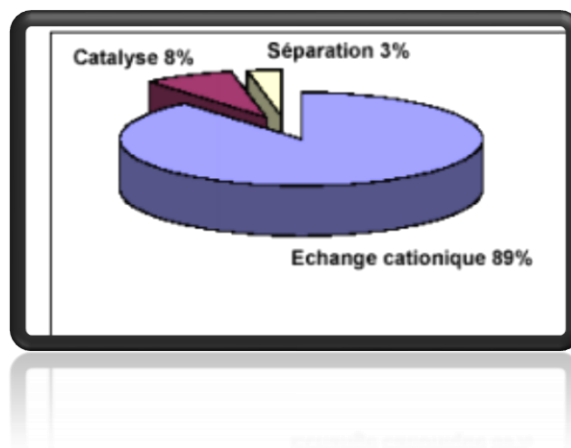


Figure 1.7 : Schéma des domaines d'application des zéolithes [44] .

### I.10. Nouvelles applications

#### ➤ Les zéolithes pour des applications photovoltaïques

Récemment, une grande attention a été dirigée vers l'utilisation de nanoparticules poreuses (nanozéolithe) dans la fabrication de dispositifs optiques et plus particulièrement dans les cellules solaires photovoltaïques, en raison de leur structure rigide, la stabilité thermique et la disponibilité de différentes morphologies[45].

#### ➤ Les zéolithes pour des applications antibactérienne

Le développement et l'amélioration des matériaux avec la capacité d'inhiber la croissance microbienne ont été d'un grand intérêt dans les domaines universitaires et technologiques. Plusieurs travaux ont montré que les matériaux inorganiques antimicrobiens présentent d'importants avantages par rapport aux agents organiques [46].

## II. CONNAISSANCE ACTUELLE SUR LA ZEOLITHE

### II.1. faujasite

Faujasite a été découverte en 1842 par Damour et elle est nommée par Barthélemy Faujas, un géologue français. La structure de la faujasite est constituée de cages sodalite qui sont reliés par des prismes hexagonaux. Les pores sont disposés perpendiculairement les uns aux autres. Ils sont formés par un anneau de 12 atomes qui ont un diamètre de 12 Å et entouré par 10 cages de sodalite. La maille élémentaire est cubique avec une longueur de 24,7Å. En fonction du rapport de la silice à l'alumine Si/Al, la faujasite est divisée en zéolithe X et Zéolithes Y. Dans la zéolithe X le rapport est compris entre 2 et 3, tandis

que dans la zéolithe Y, il est de 3 ou plus. relativement un diamètre de 7,4 Å. Les cavités [26] .

Zéolithes de type faujasite ont la formule générale  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  dont  $n=2-3$  pour la zéolithe X et  $> 3$  pour la zéolithe Y[47] .

La zéolithe Y a été largement utilisée dans l'industrie en raison de sa taille des pores unique et sa forte acidité.

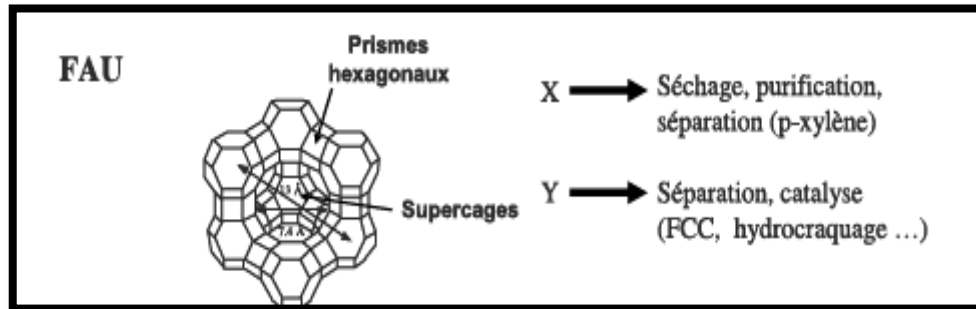


Figure 1. 8: Structure de la Faujasite[7].

Les différentes unités secondaires de construction de ces zéolithes sont les suivantes [48]:

- **La cage sodalite** qui est constituée par six fenêtres carrées et huit fenêtres hexagonales. Son diamètre interne est de 0,65 nm et celui d'accès de 0,22 nm (fenêtre à 8 polyèdres). Dans la zéolithe faujasite, chaque cage sodalite est liée par quatre prismes hexagonaux, sur quatre de ces huit faces hexagonales, à quatre autres cages sodalites.
- **Le prisme hexagonal** qui fait la liaison entre les cages sodalites : il possède deux fenêtres hexagonales parallèles et six fenêtres carrées.
- **La supercage** qui est une cavité délimitée par l'enchaînement particulier des cages sodalites et des prismes hexagonaux. Ce polyèdre compte vingt-six faces hexagonales et quarante huit sommets. Il a un diamètre interne de 1,18 nm et un diamètre d'accès de 0,74 nm (fenêtre à 12 polyèdres). Chaque supercage est liée à quatre autres supercages par des fenêtres dodécagonales.

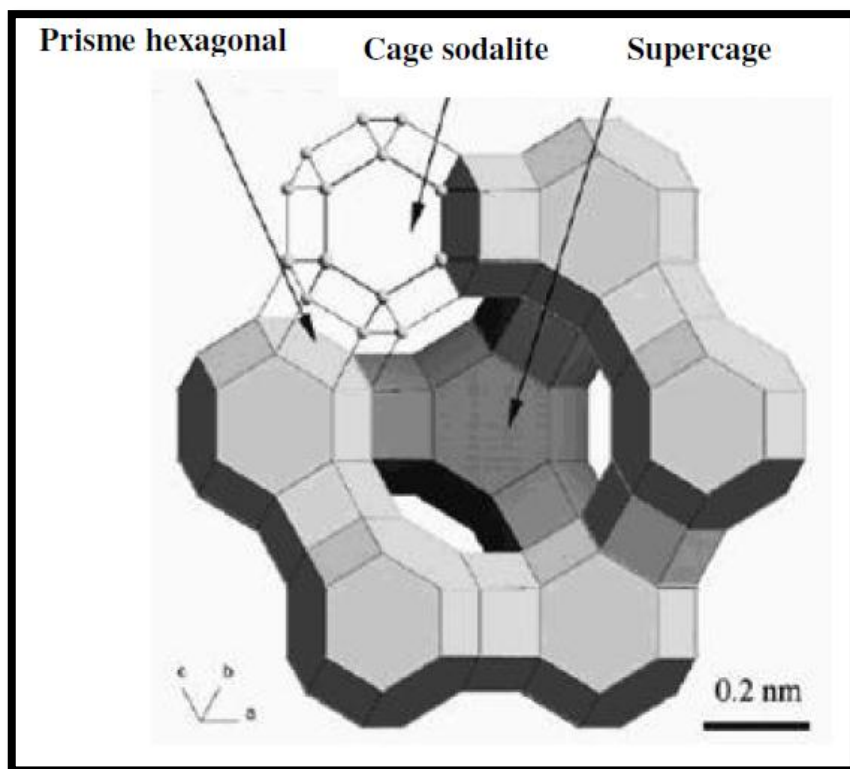


Figure 1. 9: Les unités secondaires de la faujasite [49].

## II.2. Propriétés de la zéolithe Y

On peut résumer quelques propriétés pour la faujasite dans le tableau 1.3 [49].

Tableau 1.3 : Propriétés de la Faujasite

| Nature    | Composition chimique  | Nombre de molécules d'eau associées dans la forme hydratée | Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g) | Diamètre des fenêtres d'accès aux cavités en (Å) |
|-----------|---|--|------------------------------------|--|
| Zéolite X | Na <sub>85</sub> (AlO <sub>2</sub> ) <sub>85</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>106</sub> | 264  | 0.36                               | 8-10   |
| Zéolite Y | Na <sub>56</sub> (AlO <sub>2</sub> ) <sub>56</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>136</sub> | 264  | 0.35                               | 8-10   |

### II.3. Synthèse

Les faujasites (zéolithes X et Y) sont des zéolithes aluminiques à faible rapport Si/Al et possèdent de larges pores et une grande surface spécifique. Leurs synthèses a été mise au point au laboratoire par Breck et col [50].

Généralement, la synthèse de la zéolithe Y nécessite un traitement hydrothermal utilisant des solutions : l'aluminate de sodium et différentes sources de silice telles que le silicate de tétraméthylammonium (TMAS), la suspension de silice colloïdale (CSS), le tétraéthylorthosilicate (TEOS), le tétraéthoxysilane et le silicate de sodium [51,52,53].

De nombreux chercheurs ont étudié la synthèse de la zéolithe Y à partir des sources naturelles : les cendres des balles de riz, et les cendres volantes [54]. La zéolithe Y est également synthétisée utilisant le kaolin (source d'alumine) en ajoutant la source de silice en tant que matière de départ [55].

La zéolithe Y peut également être utilisée comme précurseur pour synthétiser d'autres zéolithes par recristallisation. Le but de la méthode est de préparer les zéolithes de rapport Si / Al spéciale ou à moindre coût, et réduire la pollution de l'environnement en réduisant la consommation d'énergie et d'éviter l'utilisation de structurant organique. Bourgogne et al ont utilisé la zéolithe Y comme source d'aluminium pour la synthèse de ZSM-5 [56]. Zones et al ont préparé de la zéolithe bêta avec un faible rapport Si / Al de la zéolithe Y [ 57].

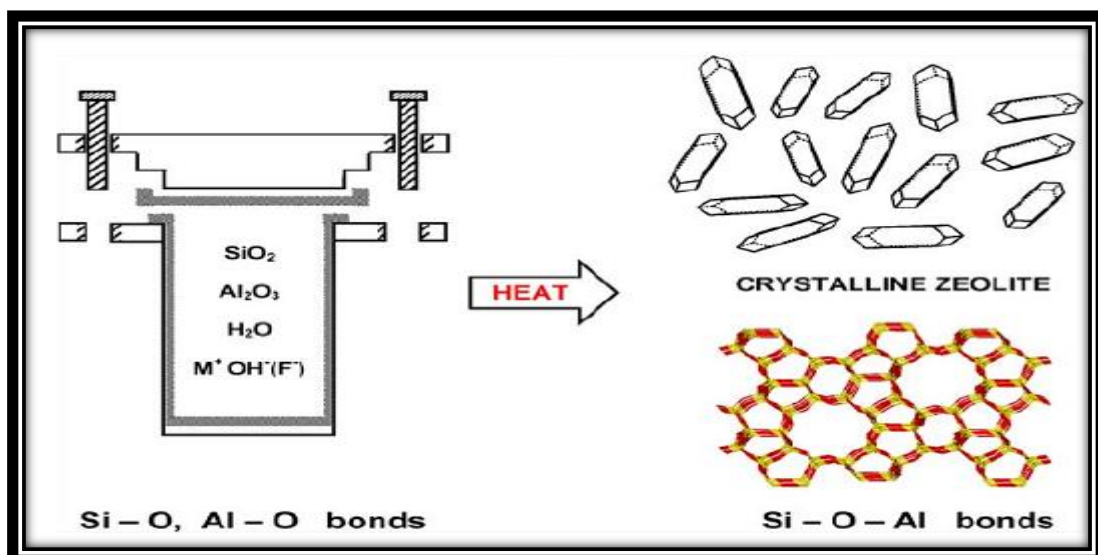


Figure 1.10. La synthèse hydrothermale des zéolithes [58].

## II.4. APPLICATIONS

La zéolithe Y joue un grand rôle dans l'industrie pétrochimique. Il a été trouvé que la taille des cristaux de zéolithe peut exercer une influence significative sur la performance catalytique. Récemment, la synthèse de la zéolithe Y de faible granulométrie a reçu beaucoup d'attention, parce que l'utilisation d'une telle zéolithe Y peut sensiblement améliorer la sélectivité du craquage catalytique [59].

Dans l'élimination des polluants, **D. M. EL-Mekkawi et al** ont utilisé la zéolithe Y préparé à partir d'un kaolin égyptien provenant de différentes sources pour l'adsorption où les pourcentages d'élimination de  $Pb^{2+}$  sont environ 100% [60].

Dans l'inhibition de bactéries, Liliansa Ferreira et al ont montré que la faujasite (NaY ou NaX) échangée avec l'argent joue un rôle important pour l'inhibition de bactéries : (E. coli et B. subtilis) et la levure (S. cerevisiae et C. albicans) [61].

Dans l'élimination du  $CO_2$ , **P. Shiralkar et al** ont étudié l'adsorption du  $CO_2$  sur la zéolithe Y échangé par les cations  $Li^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$  et  $H^+$  [62].

### Conclusion

Les zéolithes sont des matériaux microporeux très intéressants. Elles ont plusieurs applications dans l'industrie. Elles sont utilisées principalement dans l'adsorption, la catalyse, et l'échange ionique. On trouve de nombreux types de zéolithe d'autre sont naturelle et d'autre sont artificiel. Parmi les zéolithes artificielles on a la zéolithe Y. Elle a été largement utilisée dans l'industrie en raison de la taille unique de ses pores et sa forte acidité.

- [1] M. Gougazeh, J.-Ch. Buhl, Synthesis and characterization of zeolite A by hydrothermal transformation of natural Jordanian kaolin, *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 2014, 15, 35–42.
- [2] J. Patarain, O. Spalla, F. DI Renzo, Systèmes inverses : les solides nanoporeux, 2011, 11, 315-317.
- [3] A.F. Cronstedt, A. Handl, Stockholm, 1756, 18, 120.
- [4] X. Zhang, D. Tang, M. Zhang, R. Yang, Synthesis of NaX zeolite: Influence of crystallization time, temperature and batch molar ratio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  on the particulate properties of zeolite crystals, *Powder Technology*, 2013, 235, 322–328.
- [5] H. Tounsi, S. Mseddi, S. Djemel, Preparation and characterization of Na-LTA zeolite from Tunisian sand and aluminum scrap, *Physics Procedia*, 2009, 2, 1065–1074.
- [6] O.D. Ozdemir, and S. Pişkin, Zeolite X Synthesis with Different Sources, *International Journal of Chemical, Environmental & Biological Sciences (IJCEBS)*, 2013, 1, 2320–4087
- [7] M. Guisnet et F. R. Ribeiro, LES ZÉOLITHES UN NANOMONDE AU SERVICE DE LA CATALYSE, édition EDP Sciences, 2006, 1 – 52.
- [8] J. C. Védrine, Les Techniques physiques d'étude des catalyseurs, Technip Paris, 1988, 600.
- [9] J. Patarin, O. Spalla, F. D. Renzo, Milieu nanoporeux, 2011, 26, 591.
- [10] J. R. Ugal, K. H. Hassan and I.H. Ali, Preparation of type 4A zeolite from Iraqi kaolin: Characterization and properties measurements, *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, University of Bahrain. Production and hosting by Elsevier B.V, 2010, Vol. 9, 1-8.
- [11] E. Alver, A. Ü. Metin, Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies, *Chemical Engineering Journal*, 2012, 200–202, 59–67.
- [12] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, John Wiley et Sons (Asia), 2007, 2-3.
- [13] Ismael I.S., Synthesis and characterization of zeolite X obtained from kaolin for adsorption of Zn(II), *Chin. J. Geochem.*, 2010, 29, 130–136.

- [14]W. van Erp, H.W. Kouwenhover, J.M. Nanne, Zeolite synthesis in non-aqueous solvents ,1987 ,7,286.
- [15]R.M. Barrer, J.W. Baynham, F.W. Bultitude, W.M. Meier, J. Chem. Soc,1959, 195.
- [16]E.M. Flanigen, D.W. Breck, 137th Nat. Meeting of the ACS, Cleveland, Ohio , 1960 ,33
- [17]J.W. McBain, "The sorption of gases and vapors by solids", Ed. George Routledge & sons, Londres ,1932, 5.
- [18]J.L. Guth, H. Kessler, "Catalysis and zeolites", Ed. J. Weitkamp, L. Puppe, Springer-Verlag, Berlin, 1999, 1.
- [19] R.M. Milton ,US Patent, 1953 ,2882243 et 2882244 .
- [20]K. P. Dey, S. Ghosh, M. K. Naskar,Organic template-free synthesis of ZSM-5 zeolite particles using rice husk ash as silica source,Ceramics International , 2013, 39,2153–2157 .
- [21]A. Duan, G. Wan, Y. Zhang, Z. Zhao, G.J. Liua , Optimal synthesis of micro/mesoporous beta zeolite from kaolin clay and catalytic performance for hydrodesulfurization of diesel, Catalysis Today , 2011 ,175,485– 493.
- [22]Z. Hegazy, S. A. Kosa, Islam Hamdy Abd El Maksod, Synthesis and characterization ofJBW structure and its thermal transformation, Journal of Solid State Chemistry , 2012 ,196,150–156.
- [23] C. Covarrubias , R. Garcia, R. Arriagada ,J. Yanez , M. T. Garland, Cr(III) exchange on zeolites obtained from kaolin and natural mordenite, Microporous and Mesoporous Materials 2006 ,88 ,220–231.
- [24] R.J. Francis, D. O'Hare, The kinetics and mechanisms of the crystallisation of microporous materials, J. Chem. Soc. Dalton Trans. ,1998,19,3133
- [25] G.T. Kerr, J. Phys. Chem. ,1966,70, 1047.
- [26]M.M. H. Htun, M.M. Htay and M. Z. Lwin,Preparation of Zeolite (NaX,Faujasite) from Pure Silica and Alumina Sources, International Conference on Chemical Processes and Environmental issues (ICCEEI'2012) July, 2012 ,15-16.
- [27]E.M. Flanigen, J.M. Bennett, R.W. Grose, J.P. Cohen, R.L. Patton, R.M. Kirchner, J.V. Smith, Nature ,1978 ,271,512.

- [28] R.M. Barrer, P.J. Denny, E.M. Flanigen, U.S. Patent 3, 1967, 306,922.
- [29] M. Khatamian, M. Irani, Preparation and Characterization of Nanosized ZSM-5 Zeolite Using Kaolin and Investigation of Kaolin Content, Crystallization Time and Temperature Changes on the Size and Crystallinity of Products, *J. Iran. Chem. Soc.*, 2009, 6, 187-194.
- [30] P. Caulett, J. Hazm, J.L. Guth, J.F. Joly, F. Lynch, Raatz, *Zeolites*, 1992, 12, 240
- [31] K.E. Hamilton, E.N. Coker, A. Sacco, Jr., A.G. Dixon, R.W. Thompson, *Zeolites*, 1993, 13, 645.
- [32] P. Barrett, E. Boix, M.A. Cambor, Corma A, Diaz-Cabanas M.J, Valencia S, Villaescusa A, 'Proceedings of the 12 th International Zeolite Conference', Ed. Treacy M.M.J, Malus B.K, Bisher M, Higgins J.B, Baltimore, USA, 1999, 1495.
- [33] B. Imelik, C. Naccache, G. Coudurier, Y. Ben Taarit, J.C. Vedrine, *Catalysis by Acids and Bases*, Elsevier Science Publishers B.V, 1985, 319.
- [34] W. Oehme, D. Freude et H. Shmiedel, *Phy. Chem*, 1974, 255, 566.
- [35] D. PLEE, *Zéolites, Techniques de l'Ingénieur*, 249 rue de Crimée 75019 Paris – France 2003, J 6 67, 5 – 4.
- [36] P. Payra and P. K. Dutta, *Handbook of zeolite science and technology*, Marcel Dekker, 2003.
- [37] I. Chaari, M. Feki, M. Medhioub, J. bouzid, E. Fakhfakh, F. Jamoussi, Adsorption of a textile dye "Indanthrene Blue RS (C.I. Vat Blue 4)" from aqueous solutions onto smectite-rich clayey rock, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172, 1623–1628.
- [38] C.R. Melo, H. G. Riella, N. C. Kuhnena, E. Angioletto, A. R. Meloc, A. M. Bernardin, M. R.d. Rochab, L. d. Silva, Synthesis of 4A zeolites from kaolin for obtaining 5A zeolites through ionic exchange for adsorption of arsenic, *Materials Science and Engineering B*, 2012, 177, 345–349.
- [39] R. W. Neuzil, US patent, 1971, 362, 6020.
- [40] C. M. Roeseler, S. Kulprathipanja, J. E. Rekoske, U. S International Classification C07C. 2004, 712, 585.

- [41] D. Nibou , S.Amokrane, Catalytic performance of the exchanged Y faujasites by  $Ce^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $UO_2^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Tl^+$  and  $NH_4^+$  cations in the disproportionation reaction of toluene, C. R. Chimie, 2010 ,13 ,527–537.
- [42]F. M. Mota, C. Bouchy , E. Guillon , A. Fecant , N. Bats ,J. A. Martens, IZM-2: A promising new zeolite for the selective hydroisomerization of long-chainn-alkanes, Journal of Catalysis ,2013,301 ,20–29.
- [43]V. J. Inglezakis, S. G. Pouloupoulos,Adsorption, Ion Exchange and Catalysis Design of Operations and Environmental Applications, 2006 ,Elsevier, 33-34.
- [44] N. Toumi, R.Hamacha , F.Direnzo , A. K.Bengueddach,Obtention d'une forme hydrogène de zéolithe Zsm-5et MCM-41 et leur application comme catalyseurs acides non polluants, 2007, Ghardaïa – Algeria.
- [45]M. Zaarour , B. Dong , I. Naydenova , R.Retoux , S. Mintova, Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications, Microporous and Mesoporous Materials ,2014, 189, 11–21.
- [46]L. Ferreira, A. M. Fonseca , G. Botelho , C. A. Aguiar , I. C. Neves, Antimicrobial activity of faujasite zeolites doped with silver, Microporous and Mesoporous Materials ,2012,160 ,126–132.
- [47] D.W .Breck,, Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Uses. Wiley, New York. 1974.
- [48] P. Ungerer, A. Boutin, F. Montel, B. Tavitian, Applications of Molecular Simulation in the Oil Gas Industry. Editions Technip, Paris ,2005, 295.
- [49]D.Decroocq, R.Bulle, J.P Franck, Y.Jacquin, Le Craquage catalytique des coupes lourdes,.Edition Technip.Paris, 1978, 31-32
- [50] D. W.Breck, and E. M. Flanigan, zeolithe in Molecular sieves, Soc. Chem. Ind., London, 1968, 47.
- [51] M .Lassinantti, J .Hedlund, J .Sterte Microporous and Mesoporous Materials. 2000 ,38, 25-34.
- [52] C. H .L. Tempelman, X .Zhu, K .Gudun, B. Mezari, B. Shen, E. J. M. Hensen , Fuel Processing Technology. 2015,139 ,248–258 .
- [53] P .Sharma, S. J. Jeong, M.H Han, C. H. Cho ,Journal of the Taiwan Institute of

Chemical Engineers. 2015, 50 ,259–265.

[54]Y. Zhao, B. Zhang , Y. Zhang , J.Wang , J. Liu , R. Chen, Removal of Ammonium from Wastewater by Pure Form Low-Silica Zeolite Y Synthesized from Halloysite Mineral, Separation Science and Technology, 2010,45, 1066–1075.

[55]L.Qiang, Z. Ying , C.Zhijun, G.Wei and C. Lishan ,Influence of synthesis parameters on the crystallinity and Si/Al ratio of NaY zeolite synthesized from kaolin, Pet.Sci,2010,7,403-409.

[56] M ,Bourgogne, G.L. Guth, R .Wey. US Pat 4 503 024 ,1985.

[57] S. Zones, Y .Nakagawa, S.I .Zones. US Pat 5 340 563 ,1994.

[58]O.D.Ozdemir, and S.Pişkin, Zeolite X Synthesis with Different Sources, International Journal of Chemical, Environmental & Biological Sciences (IJCEBS) ,2013,Volume 1, Issue 2 ,2320 –4087 .

[59]S. Sang , Z. Liu , P. Tian , Z. Liu , L. Qu , Y. Zhang, Synthesis of small crystals zeolite NaY, Materials Letters ,2006 ,60,1131–1133.

[60]D. M. E.Mekkawi, M.M. Selim, Removal of  $Pb^{2+}$  from water by using Na-Y zeolites prepared from Egyptian kaolins collected from different sources, Journal of Environmental Chemical Engineering xxx ,2013,e1–e8.

[61]L. Ferreira, A. M. Fonseca , G. Botelho , C. A. Aguiar , I. C. Neves, Antimicrobial activity of faujasite zeolithes doped with silver, Microporous and Mesoporous Materials 2012,160 ,126–13

[62] V. P. Shiralkar and S. B. Kulkarni,Sorption of carbon dioxide in cation exchanged Y type zeolites. Sorption isotherms and state of sorbed molecule, ZEOLITES, 1984, Vol 4,

# Chapitre 2

Techniques expérimentales

**Table des matières**

|  |    |
|--|----|
| I.Introduction.....  | 31 |
| II.Diffraction des rayons X.....                           | 31 |
| III.Analyse thermogravimétrique (ATG) .....                | 33 |
| IV.Détermination de la surface spécifique .....            | 33 |
| IV.1.Méthode BET .....                                     | 34 |
| IV.2.Méthode du t-plot.....                                | 35 |
| IV.3. Méthode microporeux Dubinin-Raduskevich (D-R) .....  | 36 |
| IV.4.Méthode Barrett–Joyner–Halenda (BJH).....             | 37 |
| V. Les différents types d'isothermes .....                 | 38 |
| VI.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ..... | 38 |
| VII.Le microscope électronique à balayage (MEB) .....      | 40 |
| VIII.Autre Caractérisation .....                           | 41 |
| IX. Conclusion .....                                       | 42 |
| Référence .....  | 43 |

Dans ce chapitre on va citer des différentes techniques de caractérisation utilisées lors de ce travail.

### **I.Introduction**

Les techniques d'analyses sont très nécessaires dans l'étude de matériaux poreux. Ces techniques d'études des matériaux permettent de contrôler la structure cristalline et les propriétés texturales (taille des pores, surface, volume microporeux et mésoporeux...). On va étudier dans notre chapitre la diffraction des rayons X, Analyse thermogravimétrique (ATG), Détermination de la surface spécifique, Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, Le microscope électronique à balayage (MEB), RMN.

### **Techniques de caractérisation**

### **II.Diffraction des rayons X.**

La diffraction des rayons X est une méthode utilisée couramment en analyse pour obtenir des renseignements sur la structure de toutes sortes des matériaux. La possibilité de faire une analyse rapide sur les échantillons explique le succès de cette méthode d'analyse non destructive.

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse des solides qui est basée sur la loi de Bragg 1.

#### **$2d \sin \theta = n \lambda$ équation .1**

$d_{hkl}$  : Distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl en Å

$\theta$  : Angle de Bragg

$\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement Å

Elle consiste en l'enregistrement de l'intensité des rayons diffractés par un échantillon en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. Le

fonctionnement en mode  $\theta / 2\theta$  du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur forment toujours des angles égaux avec le support [1].

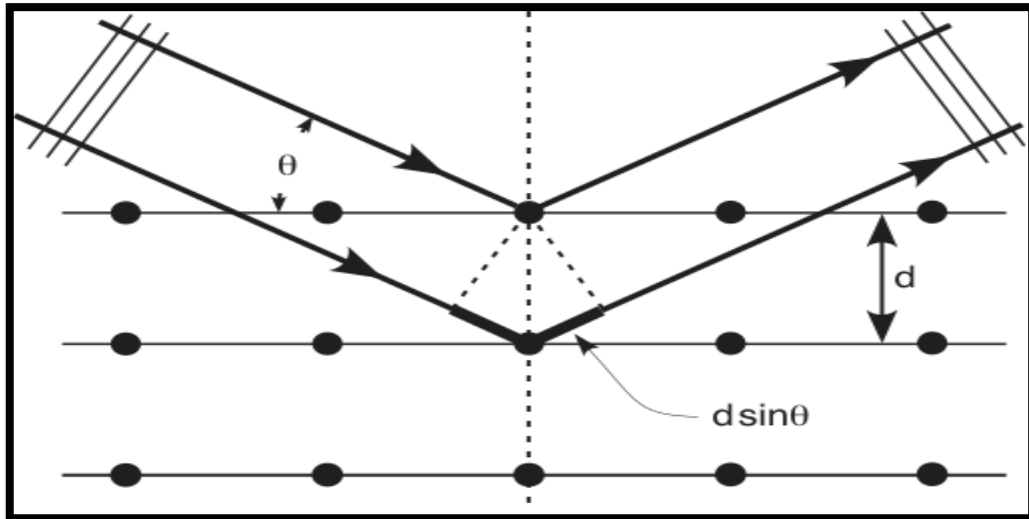


Figure 2. 1 :Représentation schématique de la diffraction[1].

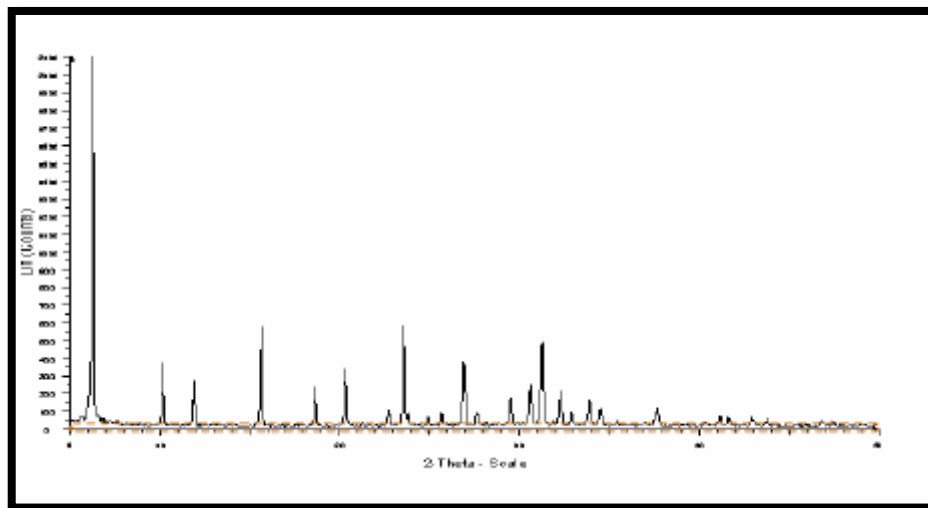


Figure 2.2 :DRX de la zéolithe Y[ 2].

Les pics caractéristiques de la zéolithe Y à 6,5, 15,8 et 23,7 ° .

**Tableau 2. 1.** les positions des pics de diffraction des rayons X de la zéolithe Y

| Indices de Miller (hkl) | 2 $\Theta$ reference(°)[3] | 2 $\Theta$ reference(°)[ 4] |
|-------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 111                     | 6.33                       | 6.34                        |
| 220                     | 10.34                      | 10.34                       |
| 311                     | 12.14                      | 12.11                       |
| 400                     | 14.65                      | 15.23                       |
| 511                     | 19.07                      | 19.00                       |
| 440                     | 20.77                      | 20.70                       |
| 533                     | 24.13                      | 24.02                       |
| 642                     | 27.60                      | 27.48                       |
| 555                     | 32.04                      | 31.89                       |
| 664                     | 34.79                      | 34.63                       |

### III. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique qui permet de suivre la masse d'un échantillon lors d'un processus physico- chimique comme par exemple la décomposition ou l'oxydation. L'évolution de température imposée à l'échantillon peut être isotherme ou suivre une montée en température. La méthode la plus répandue consiste à imposer une rampe de température de vitesse constante (quelques degrés par minute), dans le domaine de température d'intérêt (généralement entre l'ambiante et 900°C). Les essais peuvent être réalisés sous atmosphère inerte ou oxydante. Une courbe thermogravimétrique représente donc la variation de masse de l'échantillon en fonction de la température ou du temps. Les courbes obtenues sont en général accompagnées des courbes dérivées donnant le débit massique. Une réaction conduisant à une perte de masse peut être définie par les températures (ou débits massiques) caractéristiques de début de réaction ( $T_{\text{onset}}$ ), de fin de réaction, de vitesse maximale de transformation, mais également par la quantité totale de masse perdue lors de cette réaction ou la quantité de résidu formé [5].

## IV. Détermination de la surface spécifique

### IV.1. Méthode BET

Le modèle BET est appliqué pour déterminer la surface spécifique des solides. Ainsi, seules les surfaces spécifiques des solides méso et macroporeux pourront être déterminées par ce modèle. On utilise en pratique l'expression linéarisée dans le domaine de formation de la monocouche ( $0,05 < P/P_0 < 0,35$ ) :

$$P / [v(P_0 - P)] = [1 / (v_m C)] + [(C - 1) / (v_m C)] P / P_0 \quad (1)$$

Le tracé de  $P/v(P_0 - P)$  en fonction de  $P/P_0$  permet d'accéder à  $V_m = 1/(\alpha + \beta)$  et  $C = (\alpha/\beta) + 1$  avec  $\alpha$  : pente et  $\beta$  : ordonnée à l'origine de la droite [6]. Cependant, cette équation présente des limites. En effet, elle n'est valable que pour un intervalle de pressions relatives  $P/P_0$  compris entre 0,05 et 0,35. Au-delà de cet intervalle, les problèmes rencontrés sont les suivants : la théorie ne rend absolument pas compte de l'hétérogénéité de surface du solide qui est présent à faible pression d'une part, ni des interactions entre les molécules adsorbées pour les valeurs élevées de pression d'autre part.

De plus, la surface spécifique d'un solide est donnée par la relation :

$$S_{BET} = (\sigma v_m N) / V_m \quad (2)$$

$\sigma$  : Surface occupée par une molécule d'adsorbat :  $16,2 \text{ \AA}^2$  à 77K pour l'azote

$N$  : Nombre d'Avogadro

$V_m$  : Volume occupé par une mole de gaz : 22,4 l

Afin de connaître la valeur de la surface spécifique du solide, il est donc nécessaire d'avoir accès à  $v_m$  qui est la seule inconnue de (2).

Pour atteindre ce but, il s'agit maintenant de tracer la courbe  $P / [v(P_0 - P)]$  en fonction de  $P/P_0$  donné par l'équation (1) pour son intervalle de validité. Ce graphique est une droite.

Finalement, la valeur de  $v_m$  est donnée par la relation :  $v_m = 1 / (a + b)$

où **a** désigne le coefficient directeur de la droite et **b** son ordonnée à l'origine [7].

Les pores d'un adsorbant sont souvent classés selon leur diamètre en macropores ( $> 500 \text{ \AA}$ ), mésopores ( $20 \text{ \AA}$  à  $500 \text{ \AA}$ ) et micropores ( $< 20 \text{ \AA}$ ). Le tableau présente les caractéristiques types des principaux adsorbants industriels [8].

**Tableau 2.2 : les caractéristiques des principaux adsorbants industriels.**

| Adsorbant            | Surface BET<br>(m <sup>2</sup> /g) | Volume des micropores<br>(cm <sup>3</sup> /100g) | Diamètre des micropores(Å) |
|----------------------|------------------------------------|--|----------------------------|
| Charbon              | 300-500                            | 50 -60   | 10-30                      |
| Zéolithe 3A(K)       | 500-600                            | 28   | 3                          |
| Zéolithe 4A(Na)      | 500-600                            | 28   | 4                          |
| Zéolithe 5A (Ca/Na)  | 500-600                            | 28   | 5                          |
| Zéolithe X ou Y (Ba) | 500-600                            | 30   | 10                         |

La relation entre le rayon de pores d'un solide, et la pression P. Pour un gaz et un solide connus est donné par la loi de Kelvin :

$$r_p = t + C_1 / [\ln (P / P_0)] \text{ équation} \quad (3)$$

$r_p$  : Rayon de pore

$t$  : Epaisseur de la couche adsorbée

$C_1$  : Constante caractéristique de la couche adsorbée

De plus l'isotherme  $v = f (P / P_0)$  définit un couple de valeurs (  $P ; v$  ), c'est-à-dire qu'à chaque valeur de pression P est associé un volume de vapeur absorbé par le solide. Il est alors possible d'écrire une relation entre le volume absorbé à la pression P et le rayon des pores [9].

#### IV.2.Méthode du t-plot.

La méthode du t-plot, lorsqu'elle est utilisée avec la surface BET, permet de connaître la valeur de la surface microporeuse d'un solide. En effet, le nombre de couches moléculaires adsorbées à la pression P sur le solide est donné par le rapport entre le volume v de vapeur adsorbée à chaque pression P et la valeur  $v_m$  du volume de la monocouche calculée par l'équation BET (1). Le produit de ce nombre, c'est-à-dire  $v / v_m$ , avec l'épaisseur statique d'une couche mono moléculaire, fournit l'épaisseur t est donné par la relation suivante[10] :

$$t = ( v / v_m ) e = e P_0 / (P_0 - P) \quad (4)$$

La méthode du t-plot découle de la relation entre l'épaisseur de la couche t et le rapport P/P<sub>0</sub>.

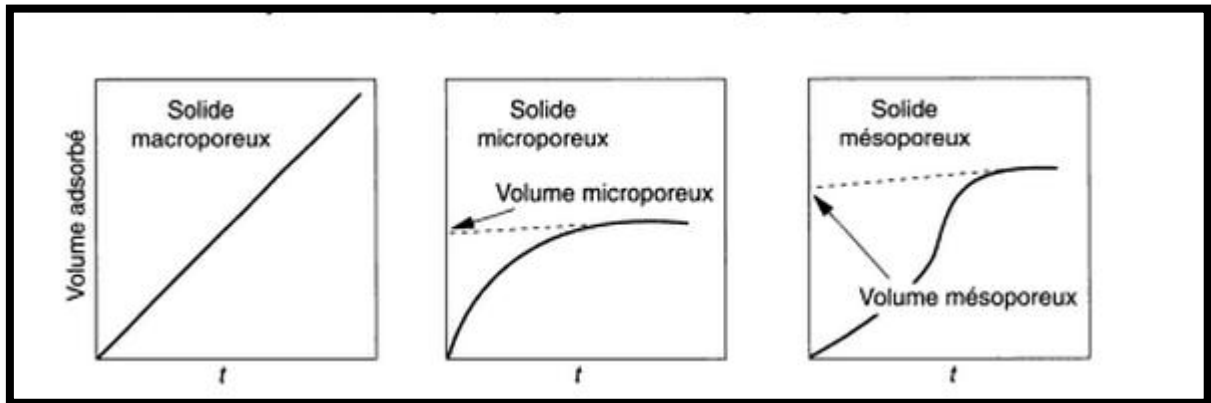


Figure 2.3 : Exploitations des isothermes d'adsorption avec la méthode « t-plot » [6].

#### IV.3. Méthode microporeux Dubinin-Raduskevich (D-R)

Le volume microporeux peut aussi être calculé par l'équation de Dubinin-Raduskevich, qui suppose que la variation de  $\log(V_p)$  en fonction de  $(\ln P_0/P)^2$  est linéaire sur l'intervalle  $0,04 < P/P_0 < 0,06$ . L'extrapolation à  $(\ln P_0/P)^2 = 0$  permet de calculer le volume microporeux total (V) qui correspond à la somme des volumes microporeux et ultramicroporeux.

$$\ln(V_p) = \ln(V_{D-R}) - D \left( \ln \frac{P_0}{P} \right)^2 \quad (4)$$

Où V<sub>p</sub>: Volume poreux correspondant à P/P<sub>0</sub> donné (cm<sup>3</sup>/g) ; il est donné par l'équation suivante :

$$V_p = \frac{V_{ads} M}{V_M P}$$

V<sub>ads</sub> : Volume du gaz adsorbé pour P/P<sub>0</sub> donné ;

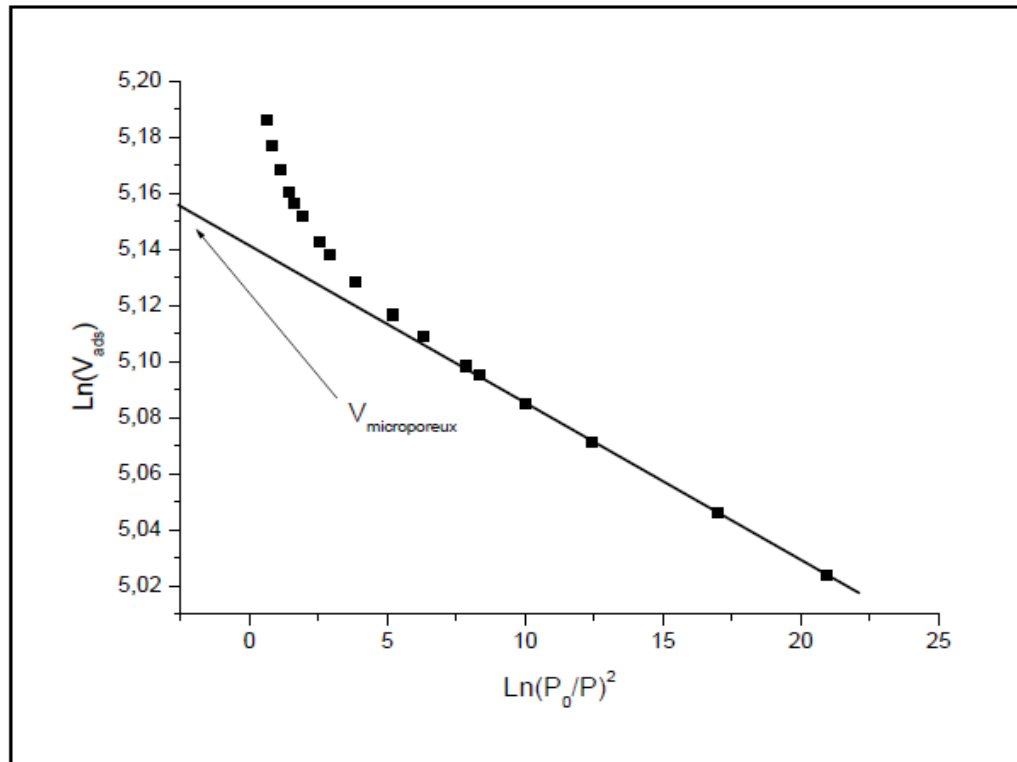
M : Masse molaire de l'azote (28,0134 g/mol) ;

V<sub>M</sub> : Volume molaire de l'adsorbat dans les CNPT (22414 cm<sup>3</sup>/mol) ;

ρ : Masse volumique de l'azote (0,808 g/cm<sup>3</sup>) ;

V<sub>D-R</sub>: Volume microporeux total en cm<sup>3</sup>/g (ramené aux conditions normales) ;

D : Facteur dépendant de la température et du système gaz-solide étudié.



**Figure 2.4. Transformée linéaire de Dubinin-Raduskevich**

Le volume poreux total ( $V_{total}$ ) est déterminé à  $P/P_0 = 0,97$ . La différence entre  $V_{total}$  et volume microporeux permet de déterminer le volume mésoporeux.

**IV.4.Méthode Barrett–Joyner–Halenda (BJH)**

La distribution de la taille moyenne des mésopores est déterminée par la méthode BJH (Barrett–Joyner–Halenda), le principe de cette méthode se base sur l'équation de Kelvin (équation 5) utilisée pour la description du déplacement de l'équilibre liquide-vapeur dans un espace confiné. Le calcul est effectué par le logiciel ASAP 2000 qui nous donne la distribution de la taille moyenne des mésopores[11].

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{2\gamma \cos \theta V_M^L}{r_K RT} \quad (5)$$

Avec :  $r_K$  : rayon de courbure du ménisque ;

$\gamma$ : tension superficielle de l'adsorbat ;

$\theta$  : angle de contact ;

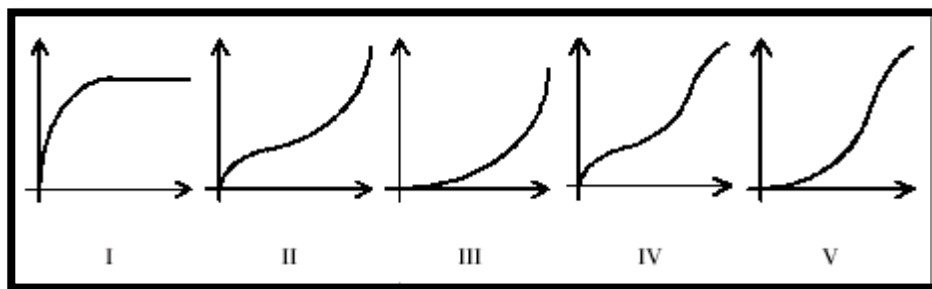
$V_M^L$  : volume molaire liquide de l'adsorbat.

$r_K$  est calculé par la relation suivante :

$$r_K = \frac{0,415}{\text{Log}_{10}\left(\frac{P}{P_0}\right)}$$

### V. Les différents types d'isothermes :

Les cinq types d'isothermes .Les différents types d'isothermes Brunauer et col ont classé les différents isothermes d'adsorption physique d'une vapeur sur un solide selon cinq principales familles, notées I à V dans la figure [7] .



Volume de gaz absorbé en  $\text{cm}^3/\text{g}$  de solide en abscisse, et  $P/P_0$  en ordonnée

**Figure 2.5 :Les cinq types d'isothermes .**

Chaque type d'isotherme représente une catégorie de matériau, établie selon la dimension des pores, c'est-à-dire selon le type de porosité. Il est couramment admis que :

- les isothermes de type I correspondent à des solides non poreux ou microporeux, c'est-à-dire avec des diamètre de pores inférieurs à 2,5 nm

les isothermes de type II et III sont caractéristiques de solides macroporeux, c'est-à-dire avec des diamètres de pores supérieurs à 50 nm

- les isothermes de types IV et V sont représentatifs des solides mésoporeux, c'est-à-dire avec des pores de diamètres compris entre 2,5 et 50nm.

### VI.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge est une technique basée sur les interactions rayonnement matière qui permet l'étude de la nature et de l'environnement local des liaisons chimiques. Groupes hydroxyles de surface sont des centres actifs dans de

nombreuses réactions catalytiques et peuvent jouer un rôle important lors de la préparation du catalyseur[12].

Il est possible de distinguer les OH liés à des atomes d'aluminium (Al-OH), de silicium (Si-OH) ou aux deux (Al-OH-Si), faisant partie de la charpente ou localisés sur des entités hors charpente voire hors réseau. Pour la faujasite, cette région se situe entre 3800-3400  $\text{cm}^{-1}$ . On y détecte des bandes pour les Al-OH-Si de la charpente, deux dites de haute fréquence vers 3645 et 3605  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux OH situés dans la supercage et deux dites de basse fréquence vers 3550 et 3515  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux OH des cages sodalites. Les Al-OH extra-réseau peuvent appartenir soit à une phase de type silice-alumine (bandes entre 3700 et 3670  $\text{cm}^{-1}$ ), soit à une phase amorphe riche en alumine (bandes entre 3675 et 3610  $\text{cm}^{-1}$ )[13].

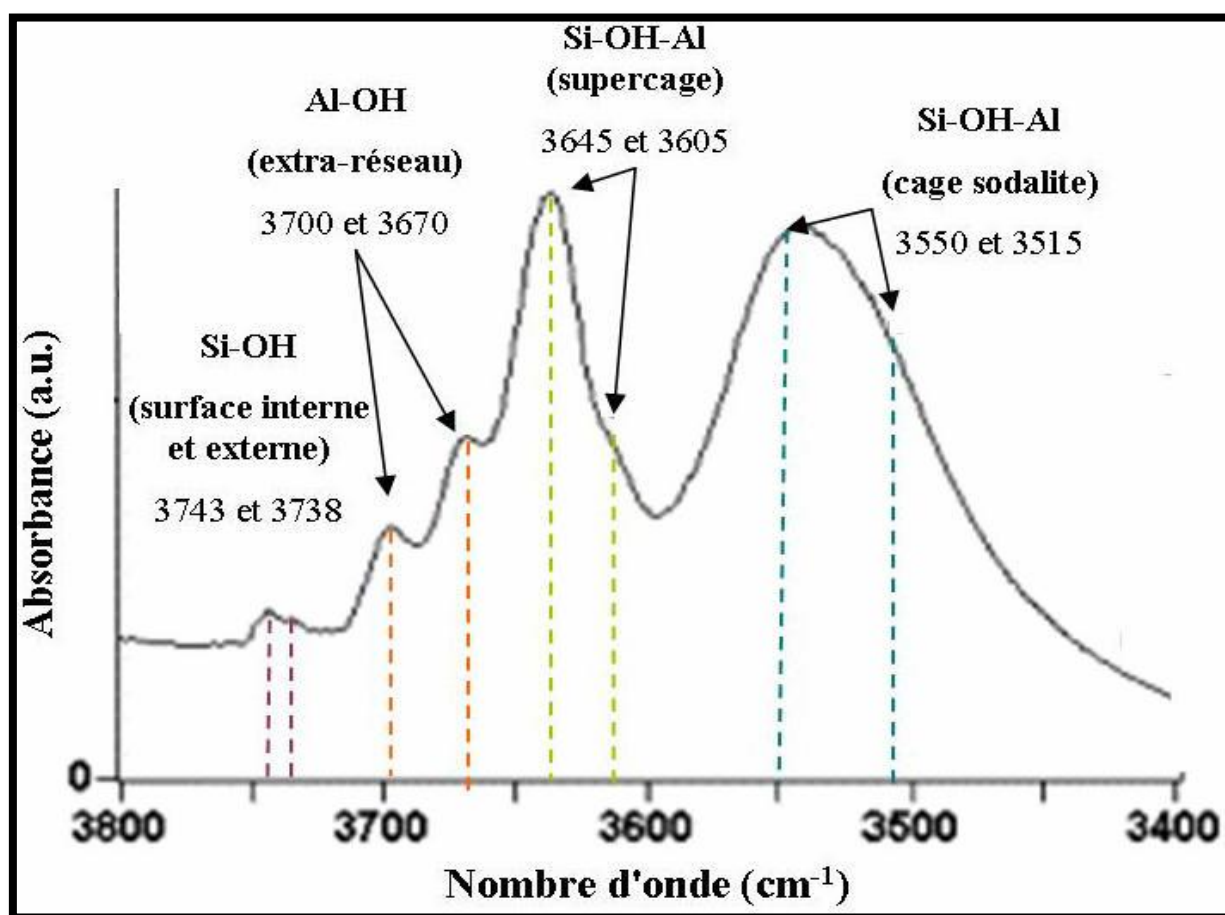


Figure 2.6 : Exemple d'un spectre IR d'une NaHY [13].

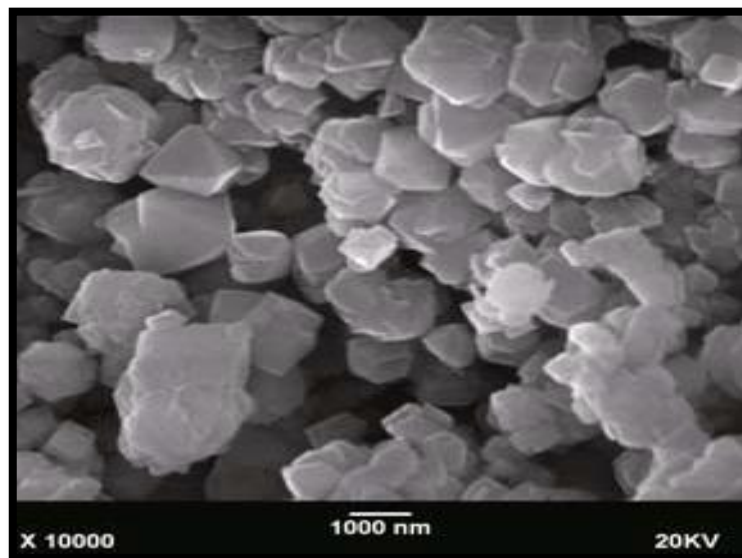
**VII. Le microscope électronique à balayage (MEB)**

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (10×) à celle du microscope électronique en transmission (500 000× ou plus) [ 14] .

En microscopie à Balayage (MEB), ce sont les électrons secondaires émis et rétrodiffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet. Les tensions de travail (entre 10 et 30 kV) sont généralement plus faibles pour une microscopie électronique en transmission (100 kV et plus) qui permet d'avoir une résolution plus grande, presque à l'échelle atomique pour les microscopes à haute résolution.

L'observation par MEB des matériaux permet notamment de suivre l'évaluation de la microstructure avec la température et de détecter l'apparition de nouvelles phases.

Très souvent, cet appareil est couplé à un analyseur à dispersion d'énergie ou de longueur d'onde. Ce dernier montage permet de réaliser des analyses qualitatives et quantitatives des phases constitutives grâce aux rayons x émis lors du retour à l'équilibre après l'interaction électron- matière. La résolution usuelle du MEB est de l'ordre de 50nm d'où la nécessité de recourir au MET pour l'observation d'objets nanométriques [15].



**Figure 2. 7: MEB de la zeolithe Y[16] .**

VIII. Autre Caractérisation

On a vu les caractérisations les plus essentielles pour la caractérisation des matériaux poreux on cite d'autre analyse :

Analyse RMN

La RMN RAM  $^{29}\text{Si}$  du solide peut nous informer sur les structures complexes des silicates car les signaux de  $^{29}\text{Si}$  sont caractéristiques de  $\text{SiO}_4$  dans différents environnements structuraux, et leurs intensités sont proportionnelles aux quantités des diverses entités structurales présentes dans le solide. Les déplacements chimiques du  $^{29}\text{Si}$  pour les silicates varient de (-60)ppm environ par rapport au TMS.

Lippmaa et al ont montré que le remplacement dans un réseau tridimensionnel constitué seulement d'unités de type  $\text{Q}^4$  ( $\text{Si}(\text{OSi})_4$ ) d'atomes de Si par des atomes d'Al entraînait un déplacement chimique  $\delta$  vers les champs faibles d'environ 5ppm par atome remplacé (Figure 2.8)[17].

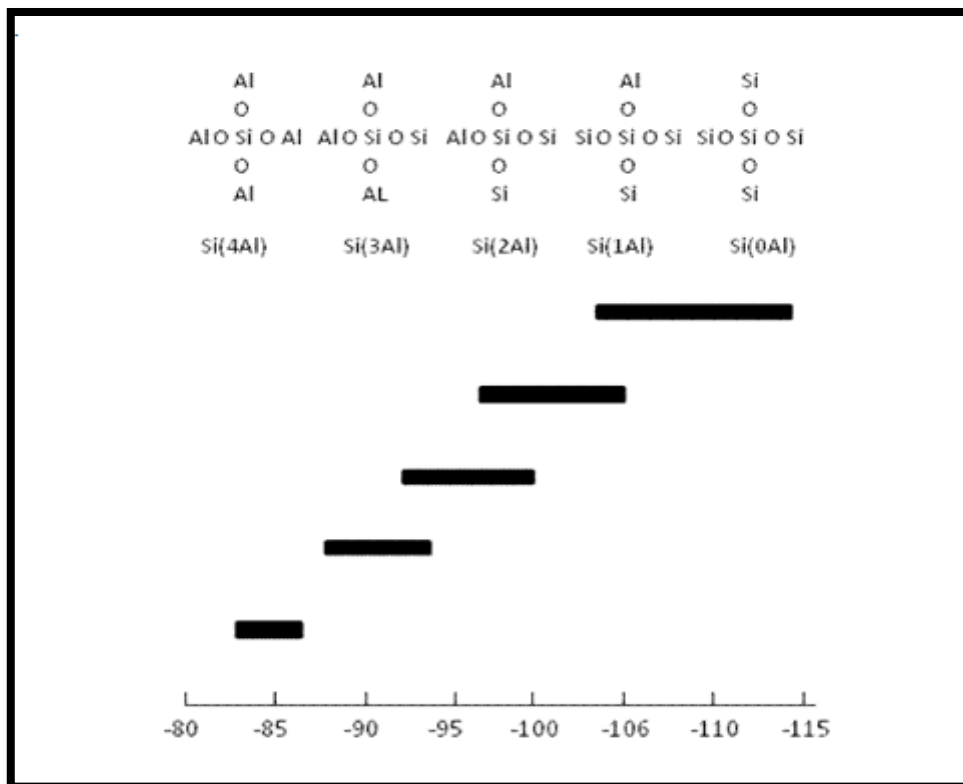


Figure 2.8 :Déplacement chimique pour divers groupements Si (nAl) de la charpente des zéolithes)[17].

**IX. Conclusion**

Les techniques de caractérisation sont nécessaire pour chaque synthèse de zéolithe. Elles sont utilisé pour confirmer la structure, la surface spécifique, la morphologie et obtenir d'autre renseignement.

- [1] J.P. Eberhart., Analyse Structurale et Chimique des Matériaux, Ed Dunod ,1989
- [2]M. M. Rahmana, N. Hasnida, and W. B. Wan Nik, Preparation of Zeolite Y Using Local Raw Material Rice Husk as a Silica Source, J. Sci. Res,2009,1(2), 285-291.
- [3] M. M. J. Treacy and J. B. Higgins, Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, Elsevier, 2001.
- [4] N. Chaouati , A.Soualah, M.Chater , Adsorption of phenol from aqueous solution onto zeolites Y modified by silylation, Comptes Rendus Chimie, 2013 ,16,222–228.
- [5]J.M. L.Cuesta, L.Ferry, Techniques de l'Ingénieur: Réaction au feu des nanocomposites, 249, rue de Crimée 75019 Paris – France, 2013,NM 3 060 – 3.
- [6]J. Lynch, Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation, Editions Technip, Paris,2001 ,13,15.
- [7] S .Brunauer, P.H.Emmet, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 1938 ,60, 309.
- [8]J.P.Wauquier, Le raffinage du pétrole : Procédé de séparation , Edition Technip Paris, 1998 ,538.
- [9] A.Lecloux, Mém. Soc. Roy. Sci., Bel, 1971 ,6e série, 1(4), 169.
- [10] R.S.H.Mikhail, S.Brunauer, E.E. J .Bodor. Coll Int. ,Sci., 1968,26, 45 .
- [11]C.Nourrdine, Thèse de magister : Élimination des polluants organiques par des zéolithes modifiées , 2011,49-54.
- [12]K. Hadjiivanov, Chapter Two – Identification and Characterization of Surface Hydroxyl Groups by Infrared Spectroscopy, Advances in Catalysis,Volume ,2014,57, 99–318.
- [13]O. Cairon, K. Thomas, T. Chevreau, Micropor Mesopor.Mater, 2001 ,46,327.
- [14]L.S. Paek , J.O. Tétreault-Paquin , S. St-Jacques , M. Nelea , M.A. Danino,Le microscope électronique à balayage environnemental est-il un outil pertinent pour l'analyse des capsules périprothétiques mammaires, Annales de chirurgie plastique esthétique ,2013, 58, 201—207.
- [15]C. A. Jouenne, « traité de céramique et de matériaux minéraux », Ed., Septima, 1990 ,100-120 .
- [16]L.Qiang, Z. Ying, C. Zhijun, G.Wei and Cui Lishan, Influence of synthesis parameters on the crystallinity and Si/Al ratio of NaY zeolite synthesized from kaolin, Pet.Sci.2010,7,403-409.
- [17]E.Lippmaa, M.Magi, A.Samoson ,M.Tarmak, G.Engelhardt,J.Amer.Chem Soc, 1981, 103,4992.

# Chapitre 3

**Synthèse et caractérisation des zéolithes**

**Table des matières**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>I. Synthèse de la zéolithe Y à partir de sources commerciales</b> .....   | <b>47</b> |
| I.1.Changement de source de silice .....                                     | 47        |
| I.1.1. Expérimentale 1.....  | 47        |
| <b>I.1.a Réactifs</b> .....  | <b>47</b> |
| I.1.b. Méthode de synthèse .....   | 47        |
| I.1.2. Expérimentale 2.....  | 50        |
| <b>I.1.2.a. Réactifs</b> .....   | <b>50</b> |
| I.1.2.b. Méthode de synthèse .....   | 50        |
| I.1.3. Expérimentale 3.....  | 50        |
| <b>I.1.3.a. Réactifs</b> .....   | <b>50</b> |
| I.1.3.b. Méthode de synthèse .....   | 51        |
| I.2.Changement de la température .....                                       | 51        |
| <b>I.2.a. Réactifs</b> .....   | <b>51</b> |
| <b>I.2.b. Méthode de synthèse</b> .....                                      | <b>51</b> |
| I.3. Changement du rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ..... | 52        |
| I.3.a. Réactifs .....  | 52        |
| I.3.b. Méthode de synthèse .....   | 52        |
| <b>II. Synthèse de la zéolithe Y à partir d'une source naturelle</b> .....   | <b>53</b> |
| II.1. Traitement de l'argile .....   | 53        |
| II.1.a. Description de l'argile utilisée .....                               | 53        |
| II.1.b. Méthode de traitement .....  | 54        |
| 1-Broyage et Tamisage .....  | 54        |
| 2-Activation thermique .....   | 54        |
| 3-Activation thermique en présence de carbonate de sodium .....              | 54        |
| II.2. Synthèse .....   | 54        |

|  |           |
|--|-----------|
| II.2.a . Réactifs.....   | 54        |
| II.3.b. Méthode de synthèse.....   | 55        |
| <b>III. Caractérisation des zéolithes.....</b>   | <b>57</b> |
| III.1. Analyse DRX (Synthèse de la zéolithe y à partir de produits purs) .....           | 57        |
| III.1.a.Zéolithe Y obtenue à partir de trois sources différentes de silice .....         | 57        |
| III.1.b. Zéolite Y obtenue avec des températures de cristallisation différentes.....     | 59        |
| III.1.c. Cristallisation à température ambiante .....                                    | 60        |
| III.1.d. Changement du rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .....         | 61        |
| III.2. Analyse DRX (Synthèse de la zéolithe Y à partir du kaolin, source naturel ) ..... | 62        |
| III.3. Analyse thermogravimétrique e (A.T.G) ATD .....                                   | 63        |
| III.3.a. Interprétation de l'ATG du kaolin .....   | 63        |
| III.3.d. Interprétation de l'ATG DE zéolithe .....                                       | 64        |
| III.4. Surface et volume poreux .....  | 65        |
| III.5. Caractérisation par spectroscopie infrarouge .....                                | 67        |
| VI. Morphologie .....  | 68        |
| <b>VII. Conclusion .....</b>   | <b>69</b> |
| Référence .....  | 70        |

**PARTIE EXPERIMENTALE**

Dans le cadre de notre travail, nous avons synthétisé la zéolithe Y dont nous avons présenté l'ensemble du matériel utilisé, le protocole expérimental ainsi que les méthodes de caractérisations. Le mélange de ces réactifs à température ambiante conduit à la formation d'un gel primaire. Au cours du chauffage, il se produit une dépolymérisation de la phase solide du gel avec passage en solution des constituants ainsi formés.

**I. Synthèse de la zéolithe Y à partir de sources commerciales****I.1. Sources de silice****I.1.1. Expérimentale 1(Ludox)****I.1.1.a. Réactifs et matériel**

-Aluminate de sodium (Carlo- Erba) de composition 54%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 41%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 5%  $\text{H}_2\text{O}$

-Ludox (40%  $\text{SiO}_2$ , Fluka),

.Hydroxyde de sodium NaOH en pastille (PROLABO)

-Eau déminéralisée

-La balance(Kern)

-Etuve (Memmert)

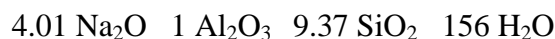
-Agitateur(AREC)

-Autoclave

-Barreaux magnétique

**I.1.1.b. Méthode de synthèse**

La synthèse de la zéolithe type Y se fait à partir de la composition suivante [1]:



Le gel de synthèse est préparé par dissolution de la soude dans l'eau, l'aluminate de sodium est ensuite ajouté à la solution alcaline et enfin la silice (ludox) est versée lentement aux réactifs sous agitation magnétique. Le mélange ainsi obtenu est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 24 heures afin d'homogénéiser le gel, puis on met le gel dans un autoclave en acier inoxydable revêtu d'une chemise en téflon avant qu'il soit porté à une température de  $75^\circ\text{C}$  dans l'étuve ((Memmert) pendant 4jours.

La zéolithe de type Y est formée après 4 jours de cristallisation.

le produit récupéré sous la forme d'une phase solide et d'une phase liquide est filtré afin de récupérer la phase solide, cette dernière est lavé à l'eau déminéralisé pour éliminer toutes traces d'espèces dissoutes jusqu'au pH=10 et séché à 80°C pendant 24 heures.

**Tableau 3.1 : Quantités de réactifs utilisés dans la préparation de la zéolite Y utilisant la source de Ludox**

| Ludox(g) | NaAlO <sub>2</sub> (g) | NaOH(g) | H <sub>2</sub> O(g) |
|----------|------------------------|---------|---------------------|
| 13.7792  | 1.8518                 | 2.1654  | 18.68               |

Le protocole de synthèse de la zéolithe Y est schématisé dans la figure 3.1 :

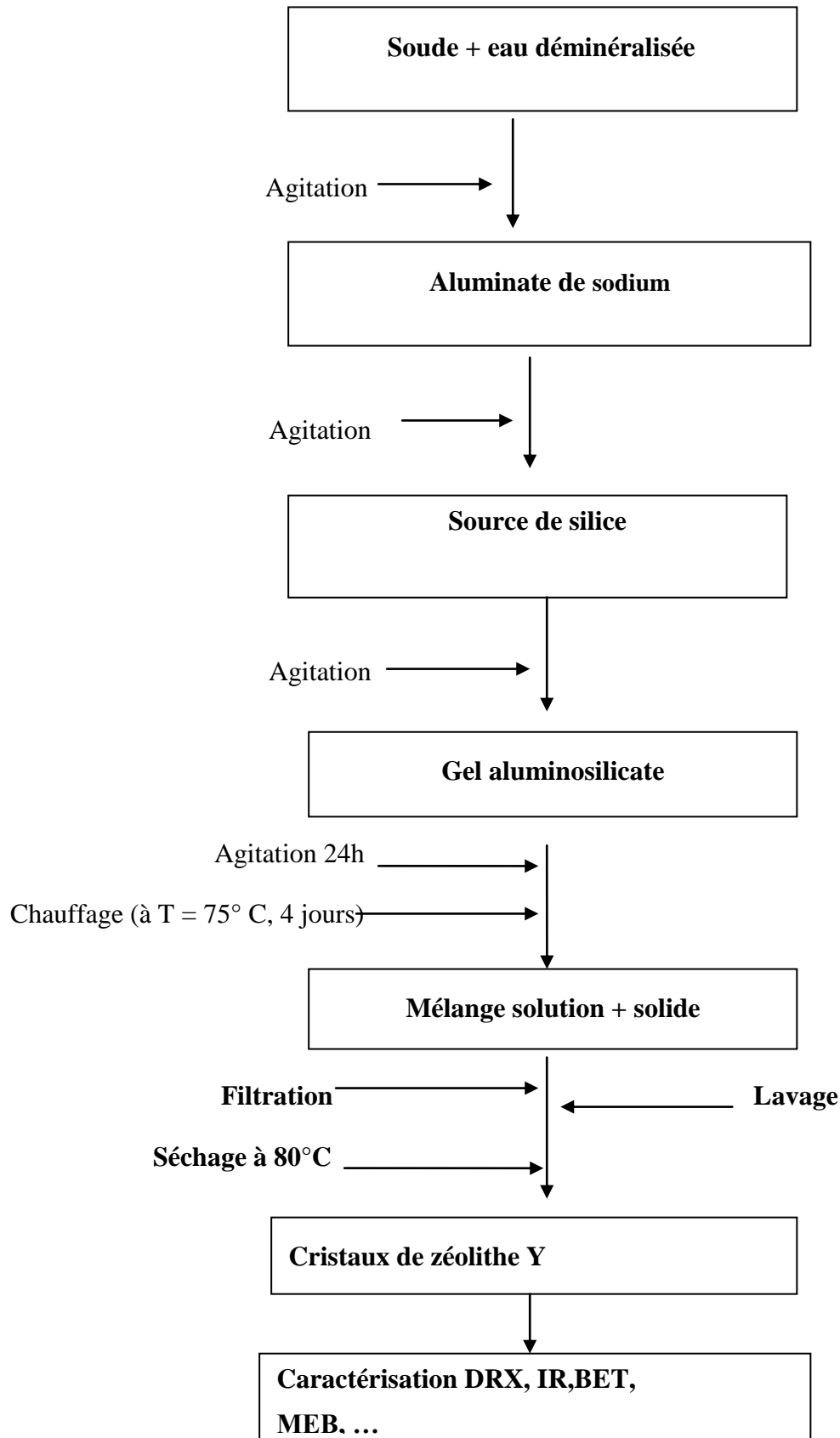


Figure 3.1 : Organigramme de synthèse de la zéolithe Y.

**I.1.2. Expérimentale 2 (silica gel (100% SiO<sub>2</sub>))****I.1.2.a. Réactifs**

-Aluminate de sodium (**Carlo- Erba**) de composition 54% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 41% Na<sub>2</sub>O, 5% H<sub>2</sub>O

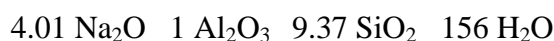
-silica gel (100% SiO<sub>2</sub>, **SIGMA-ALDRICH**)

.Hydroxyde de sodium NaOH en pastille (**PROLABO**)

-Eau déminéralisé

**I.1.2.b. Méthode de synthèse**

La synthèse de la zéolithe type Y se fait à partir de la composition suivante [1]:



Le gel de synthèse est préparé par dissolution de la soude dans l'eau, l'aluminate de sodium est ensuite ajouté à la solution alcaline et enfin la silice (silica gel) est versée lentement aux réactifs sous agitation magnétique. Le mélange ainsi obtenu est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 24 heures puis on met le gel dans un autoclave en acier inoxydable revêtu d'une chemise en téflon avant qu'il soit porté à une température de 75°C dans l'étuve ((Memmert) pendant 4 jours.

Le produit récupéré sous la forme d'une phase solide et d'une phase liquide est filtré afin de récupérer la phase solide, cette dernière est lavée à l'eau déminéralisée pour éliminer toutes traces d'espèces dissoutes jusqu'au pH=10 et séché à 80°C pendant 24 heures.

**Tableau 3.2 : Quantités de réactifs utilisées dans la préparation de la zéolite Y utilisant la source de silica gel**

| Silica gel (g) | NaAlO <sub>2</sub> (g) | NaOH(g) | H <sub>2</sub> O(g) |
|----------------|------------------------|---------|---------------------|
| 5.511          | 1.8518                 | 2.1654  | 27.5294             |

**I.1.3. Expérimentale 3 (Zéosil)****I.1.3.a. Réactifs**

-Aluminate de sodium (Carlo- Erba) de composition 54% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 41% Na<sub>2</sub>O, 5% H<sub>2</sub>O

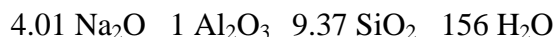
-Zéosil 175MP (14.16 mmol/g SiO<sub>2</sub>, 0.03 mmol/g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.15 mmol/g Na<sub>2</sub>O, 7.66 mmol/g H<sub>2</sub>O)

.Hydroxyde de sodium NaOH en pastille (PROLABO)

-Eau déminéralisé

### I.1.3.b. Méthode de synthèse

La synthèse de la zéolithe type Y se fait à partir de la composition suivante [1] :



Le gel de synthèse est préparé par dissolution de la soude dans l'eau, l'aluminate de sodium est ensuite ajouté à la solution alcaline et enfin la silice (Zéosil) est versée lentement dans le mélange réactionnel sous agitation magnétique. Le mélange ainsi obtenu est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 24 heures afin d'homogénéiser le gel puis on met le gel dans un autoclave en acier inoxydable revêtu d'une chemise en téflon avant qu'il soit porté à une température de 75°C dans l'étuve ((Memmert) pendant 4jours. Le produit récupéré sous la forme d'une phase solide et d'une phase liquide est filtré afin de récupérer la phase solide, cette dernière est lavée à l'eau déminéralisée pour éliminer toutes traces d'espèces dissoutes jusqu'au pH=10 et séché à 80°C pendant 24 heures.

**Tableau 3.3 : Quantités de réactifs utilisés dans la préparation de la zéolite Y utilisant la source de Zéosil**

| Zéosil(g) | NaAlO <sub>2</sub> (g) | NaOH(g) | H <sub>2</sub> O(g) |
|-----------|------------------------|---------|---------------------|
| 3.576     | 1.000                  | 1.161   | 14.370              |

## I.2.Changement de la température

### I.2.a. Réactifs

-Aluminate de sodium (Carlo- Erba) de composition 54% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 41% Na<sub>2</sub>O, 5% H<sub>2</sub>O

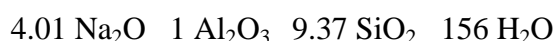
-Zéosil 175MP (14.16 mmol/g SiO<sub>2</sub>, 0.03 mmol/g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.15 mmol/g Na<sub>2</sub>O, 7.66 mmol/g H<sub>2</sub>O, silica gel (100% SiO<sub>2</sub>), Ludox (40% SiO<sub>2</sub>)

.Hydroxyde de sodium NaOH en pastille (PROLABO)

-Eau déminéralisé

### I.2.b. Méthode de synthèse

La synthèse de la zéolithe type Y se fait à partir de la composition suivante [1]:



Le gel de synthèse est préparé par dissolution de la soude dans l'eau, l'aluminate de sodium est ensuite ajouté à la solution alcaline et enfin la silice (silica gel, Ludox ou Zéosil) est versée lentement aux réactifs sous agitation magnétique. Le mélange ainsi obtenu est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 24 heures afin d'homogénéiser le gel puis on met le gel dans un autoclave en acier inoxydable revêtu d'une chemise en téflon avant qu'il soit porté à une température de 65, 75 et 85°C dans l'étuve ((Memmert) pendant 4 jours aussi on met un échantillon à température ambiante pendant 4 jours. Le produit récupéré sous la forme d'une phase solide et d'une phase liquide est filtré afin de récupérer la phase solide, cette dernière est lavée à l'eau déminéralisée pour éliminer toutes traces d'espèces dissoutes jusqu'au pH=10 et séché à 80°C pendant 24 heures.

### I.3. Changement du rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$

#### I.3.a. Réactifs

Aluminate de sodium (Carlo- Erba) de composition 54%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 41%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 5%  $\text{H}_2\text{O}$

- Zéosil 175MP (14.16 mmol/g ;  $\text{SiO}_2$ , 0.03 mmol/g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0.15 mmol/g  $\text{Na}_2\text{O}$ , 7.66 mmol/g  $\text{H}_2\text{O}$ ) , silica gel (100%  $\text{SiO}_2$ ) , Ludox (40%  $\text{SiO}_2$ )

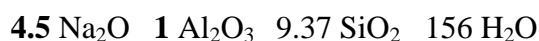
- Hydroxyde de sodium NaOH en pastille (PROLABO)

- Eau déminéralisé

#### I.3.b. Méthode de synthèse

L'étude de l'influence de ce paramètre a été faite en maintenant le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  constant ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9.37$ ) et en faisant varier la quantité de NaOH.

Les synthèses sont effectuées à partir de la composition suivante :



Le gel de synthèse est préparé par dissolution de la soude dans l'eau, l'aluminate de sodium est ensuite ajouté à la solution alcaline et enfin la silice est versée lentement aux réactifs sous agitation magnétique. Le mélange ainsi obtenu est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 24 heures afin d'homogénéiser le gel puis on met le gel dans un autoclave en acier inoxydable revêtu d'une chemise en téflon avant qu'il soit porté à une température de 75°C dans l'étuve ((Memmert) pendant 4 jours .Le produit récupéré sous la forme d'une phase solide et d'une phase liquide est filtré afin de

récupérer la phase solide, cette dernière est lavée à l'eau déminéralisé pour éliminer toutes traces d'espèces dissoutes jusqu'au pH=10 et séché à 80°C pendant 24 heures.

Dans cette réaction on a changé la quantité du NaOH pour avoir un changement du rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Voir tableaux 3.4).

**Tableau 3.4 : Les quantités de réactifs utilisées dans la préparation de la zéolite Y en faisant avec différentes sources de silice rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$**

| Source de silice         | Silice(g) | NaOH(g) | H <sub>2</sub> O(g) | NaAlO <sub>2</sub> (g) |
|--------------------------|-----------|---------|---------------------|------------------------|
| Expérience1(Zéosil)      | 3.570     | 1.374   | 14.320              | 1.000                  |
| Expérience2 (Ludox)      | 13.770    | 2.550   | 17.750              | 1.850                  |
| Expérience 3(Silica gel) | 5.51      | 2.55    | 26.85               | 1.85                   |

## II. Synthèse de la zéolithe Y à partir d'une source naturelle

### II.1. Traitement de l'argile

#### II.1.a. Description de l'argile utilisée

Le kaolin de Djebel Debbagh (DD 1<sup>ère</sup> nuance) est un kaolin naturel, connu et exploité depuis presque un siècle, il est extrait d'un gisement situé à Djebel Debbagh dans la wilaya de Guelma (Algérie).

La qualité du kaolin DD varie beaucoup avec les filons d'extractions. Certains filons donnent un kaolin pur avec une concentration d'impuretés d'oxydes métallique inférieurs à 1% en poids et parfois des concentrations inférieurs à 0,5% en poids (kaolin DD 1<sup>ère</sup> nuance)[2]. Ce type de kaolin a une apparence très blanche. Les tailles des grains sont inférieures à 2µm. Il est considéré comme un produit de bonne qualité.

**Tableau 3.5 : Analyse élémentaire du kaolin**

| SiO <sub>2</sub> (%) | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | CaO(%) | MgO(%) | K <sub>2</sub> O(%) | Na <sub>2</sub> O(%) | SO <sub>3</sub> (%) | Cl(%) |
|----------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------|--------|---------------------|----------------------|---------------------|-------|
| 46.792               | 38.710                             | 0.208                              | 3.463  | 2.234  | 0.404               | 0.245                | 0.024               | 0.025 |

**II.1.b. Méthode de traitement**

Le traitement de l'argile est indispensable pour éliminer les impuretés et de permettre la transformation de l'argile en métakaolin plus réactif pour la synthèse des zéolithes.

**1-Broyage et Tamisage :**

La roche brute extraite de son milieu naturel est broyée manuellement puis tamisé dans différents tamis de mailles différentes (180, 125, 45 µm). Le tamisage permet d'obtenir des poudres à grains situées dans le même intervalle de grosseur. Les expériences de préparation de la zéolithe et d'identifications sont réalisées utilisant la poudre la plus fine (grains ≤ 45 µm).

**2-Activation thermique**

Le traitement thermique de l'argile à 600°C pendant 3h.

**Tableau 3.6 :Analyse élémentaire( les analyses sont faite à la cimenterie de Batna) :**

| SiO <sub>2</sub> (%) | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | CaO(%) | MgO(%) | K <sub>2</sub> O(%) | Na <sub>2</sub> O(%) | SO <sub>3</sub> (%) | Cl(%) |
|----------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------|--------|---------------------|----------------------|---------------------|-------|
| 36.83                | 30.72                              | 0.09                               | 2.85   | 0.03   | 0.75                | 11.48                | 0                   | 0.020 |

**3- Traitement du métakaolin avec le carbonate de sodium**

On ajoute le carbonate de sodium environ 50% en poids par rapport à l'argile et le mélange est chauffé à 800°C pendant 2h.

**Tableau 3.7 : Analyse élémentaire du métakaolin traité ( les analyses sont faites à la cimenterie de Batna) :**

| SiO <sub>2</sub> (%) | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | CaO(%) | MgO(%) | K <sub>2</sub> O(%) | Na <sub>2</sub> O(%) | SO <sub>3</sub> (%) | Cl(%) |
|----------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------|--------|---------------------|----------------------|---------------------|-------|
| 52.00                | 44.69                              | 0.00                               | 2.96   | 0.01   | 0.00                | 0.2                  | 0                   | 0.020 |

**II.2. Synthèse**

**II.2.a. Réactifs**

-Argile (métakaolin traité)

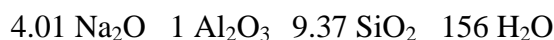
-sources de silice (Ludox , zéosil, silica gel)

-Hydroxyde de sodium en pastille 'PROLABO'

-Eau déminéralisée

### II.3.b. Méthode de synthèse

La synthèse de la zéolithe Y se fait à partir de la composition suivante [1]:



Le gel de synthèse est préparé par dissolution de la soude dans l'eau, le métakaolin traité est ensuite ajouté à la solution alcaline et enfin la silice est versée lentement aux réactifs sous agitation magnétique. Le mélange ainsi obtenu est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 24 heures afin d'homogénéiser le gel puis on met le gel dans une autoclave en acier inoxydable revêtu d'une chemise en téflon avant qu'il soit porté à une température de 75°C dans l'étuve ((Memmert) pendant 4 jours. Les produits récupérés sous la forme d'une phase solide et d'une phase liquide sont filtrés afin de récupérer la phase solide, cette dernière est lavée à l'eau déminéralisée pour éliminer toutes traces d'espèces dissoutes jusqu'au pH=10 et séché à 80°C pendant 24 heures.

**Tableau 3.8 : les quantités de réactifs utilisées dans la préparation de la zéolithe Y utilisant la source naturelle en faisant varier la source de silice**

| Source de silice | NaOH(g) | H <sub>2</sub> O(g) | Métakaolin(g) | Silice(g) |
|------------------|---------|---------------------|---------------|-----------|
| Zéosil           | 3.140   | 26.770              | 2.237         | 6.470     |
| Ludox            | 3.145   | 21.460              | 2.237         | 10.870    |
| Silica gel       | 7.880   | 68.820              | 5.600         | 13.770    |

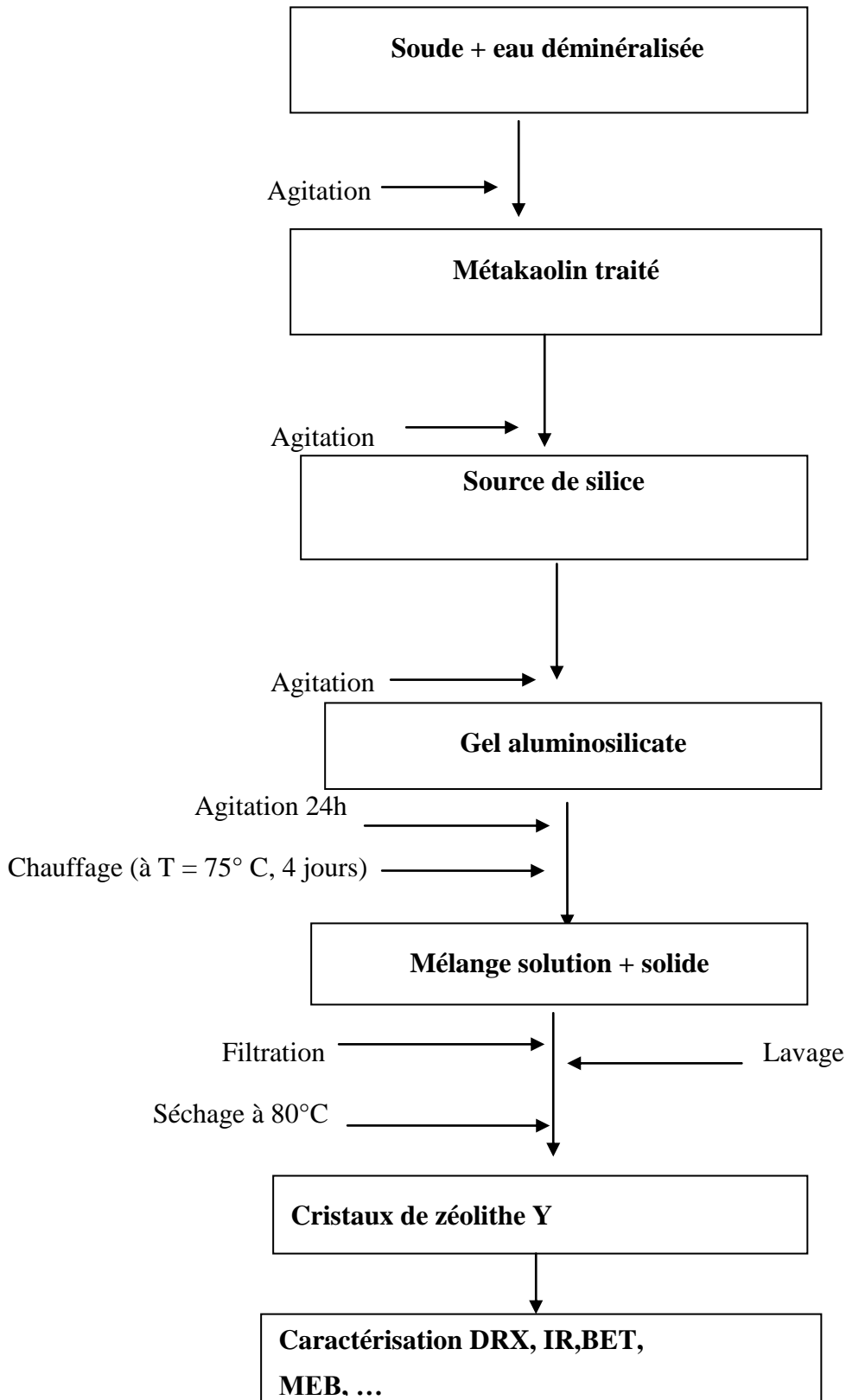


Figure 3.2 : Organigramme de synthèse de la zéolithe Y à partir des sources naturelle

### III. Caractérisation des zéolithes

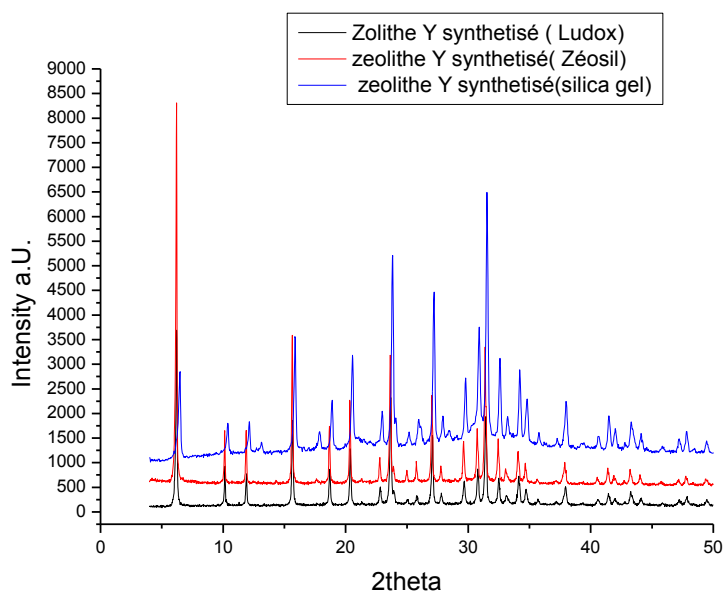
Dans cette partie sont présentés les résultats obtenus par les différentes méthodes pour la caractérisation des produits préparés ainsi que leur discussion. Les techniques d'analyses utilisées dans notre travail pour la caractérisation des zéolithes synthétisées sont : la diffraction des rayons X (DRX), Analyse thermogravimétrie (A.T.G) ATD, l'analyse par volumétrie d'adsorption d'azote, la spectroscopie infrarouge (FTIR) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

#### III.1. Analyse DRX de la zéolithe Y obtenue à partir des réactifs de synthèse

La caractérisation structurale des zéolithes est essentielle, car leurs propriétés sont étroitement liées à la taille et à la configuration des cavités ou canaux qui constituent les pores des zéolithes. Ainsi, la première caractérisation a été effectuée par diffraction des rayons X (DRX). Les diagrammes de diffraction des rayons X en poudre (XRD) des échantillons séchés à 80 ° C ont été recueillis à température ambiante sur un diffractomètre Bruker AXS D-8 avec un rayonnement CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ,  $2\theta$  dans la région de 4-50 °). Nous avons travaillé avec une haute tension du générateur de rayon X de 40 kV et une intensité du courant de 40 mA. Les résultats obtenus sont ensuite confirmés par ceux obtenus par microscopie électronique à balayage, BET, IR.

##### III.1.a. Zéolithe Y obtenue à partir de trois sources différentes de silice

La figure 3.3 montre le spectre de diffraction de rayons X de la zéolithe Y synthétisé utilisant trois sources de silice différentes à 75°C.



**Figure 3. 3 : Spectres de diffractions de rayons X de la zéolithe Y cristallisée à 75°C pendant 4 jours**

La comparaison de l'un de ces spectres avec un spectre de référence [3], confirme qu'il s'agit de la structure Faujasite et qu'aucune autre phase n'est détectée.

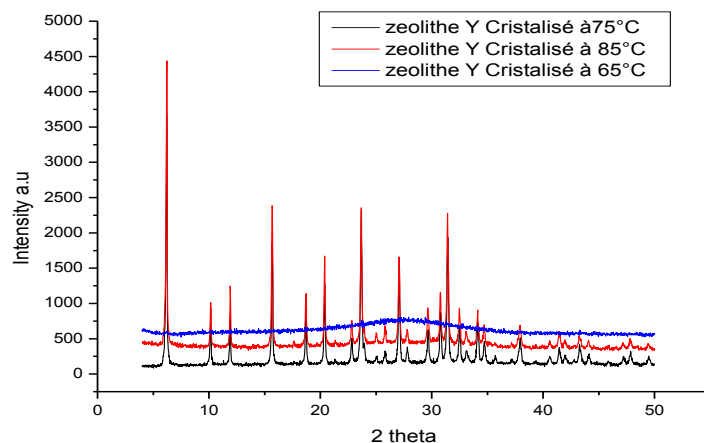
**Tableau 3.9 : Comparaison des positions des pics de diffraction des rayons X de la zéolithe Y avec un spectre de référence.**

| Indices de Miller (hkl) | 2θ référence (°) | 2θ échantillon (°)(ludox) | 2θ échantillon (°)(zéosil) | 2θ échantillon (°)(silica gel) |
|-------------------------|------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| 111                     | 6.33             | 6.24                      | 6.20                       | 6.49                           |
| 220                     | 10.34            | 10.16                     | 10.14                      | 10.38                          |
| 311                     | 12.14            | 12.01                     | 12.01                      | 12.13                          |
| 400                     | 14.65            | 14.13                     | 14.25                      | 14.54                          |
| 511                     | 19.07            | 19.15                     | 19.04                      | 19.95                          |
| 440                     | 20.77            | 20.37                     | 20.33                      | 20.54                          |
| 533                     | 24.13            | 24.00                     | 24.00                      | 24.5                           |
| 642                     | 27.60            | 27.09                     | 27.03                      | 27.21                          |
| 555                     | 32.04            | 32.50                     | 32.03                      | 32.03                          |
| 664                     | 34.79            | 34.31                     | 34.73                      | 34.21                          |

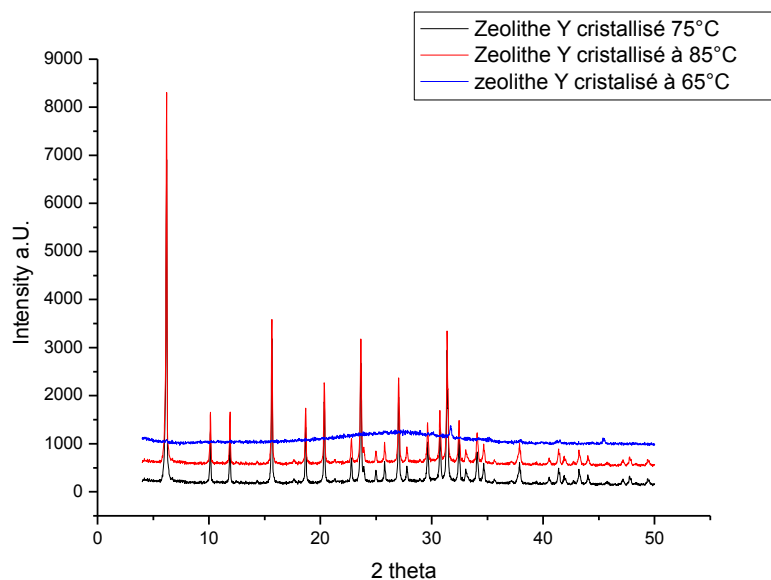
Le diffractogramme de la Figure 3.3, du produit préparé à partir des produits pur montre une grande pureté et une très bonne cristallinité.

### III.1.b. Zéolite Y obtenue avec des températures de cristallisation différentes

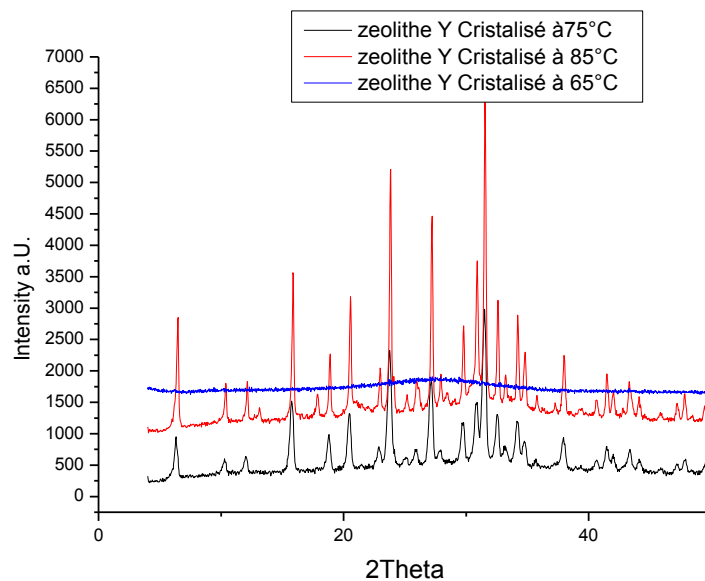
La diffraction des rayons X du zéolithe Y à différents température est montré sur les figures 3-4,5,6,7.



**Figure 3.4: Spectres de diffractions des rayons X des zéolithes Y cristallisé sous des températures différentes avec la source de silice (ludox).**



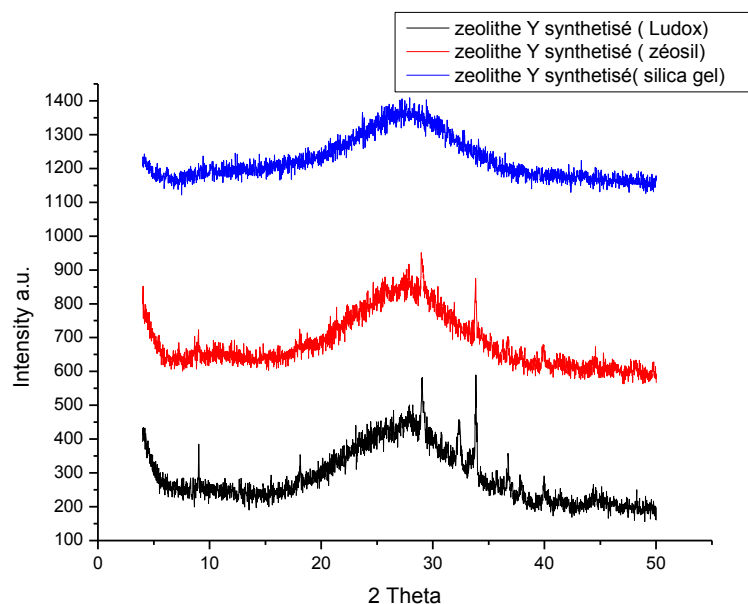
**Figure 3.5: Spectres de diffractions des rayons X des zéolithes Y cristallisé sous des températures différentes avec la source de silice (zéosil)**



**Figure 3.6 Spectres de diffractions des rayons X des zéolithes Y cristallisé sous des températures différentes avec la source de silice (silica gel)**

### III.1.c. Cristallisation à température ambiante :

La diffraction des rayons X de la zéolithe Y à température ambiante est montrée sur la figure 3.7.



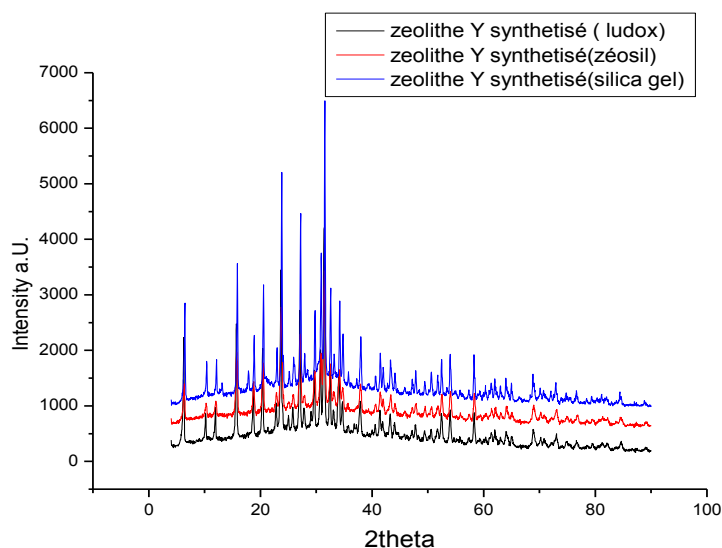
**Figure 3.7 : Spectres de diffractions des rayons X des zéolithe Y cristallisées à la température ambiante utilisant trois sources de silice différentes**

Le diagramme de XRD des échantillons obtenus à différentes températures de synthèse après 4 jours de cristallisation. La cristallinité de l'échantillon de zéolithe augmente progressivement au fur et à mesure que la température de cristallisation est augmentée de la température ambiante, à 65 ° C puis à 75° et finalement à 85° C. La cristallisation de la zéolithe NaY a atteint son maximum aux températures de 75 et 85 ° C. A la température de 65 ° C et à la température ambiante la cristallisation n'est que partielle et une structure amorphe pourrait être le produit. La température de réaction influe sur le processus de croissance et sur la nucléation [4]. La nucléation et la cristallisation dans la solution sont régies par une force d'entraînement liée à la sursaturation et à la température de la réaction. L'augmentation de la cristallinité à la température de 75 ° C à 85 ° C peut être expliquée par le fait qu'une température plus élevée peut augmenter la croissance de la formation de la zéolithe et accélérer ainsi la cristallisation. Pendant la période de cristallisation, il existe un équilibre entre la cinétique de formation des cristaux et de la dissolution [5].

Les raies obtenues à 75°C et 85°C sont intenses et fines et aucune raie supplémentaire n'est détectée. Ce qui montre que le matériau est bien cristallisé et pur.

#### III.1.d. Changement du rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$

La figure 3.8 montre le spectre de diffraction du rayon X de la zéolithe Y en faisant varier le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .



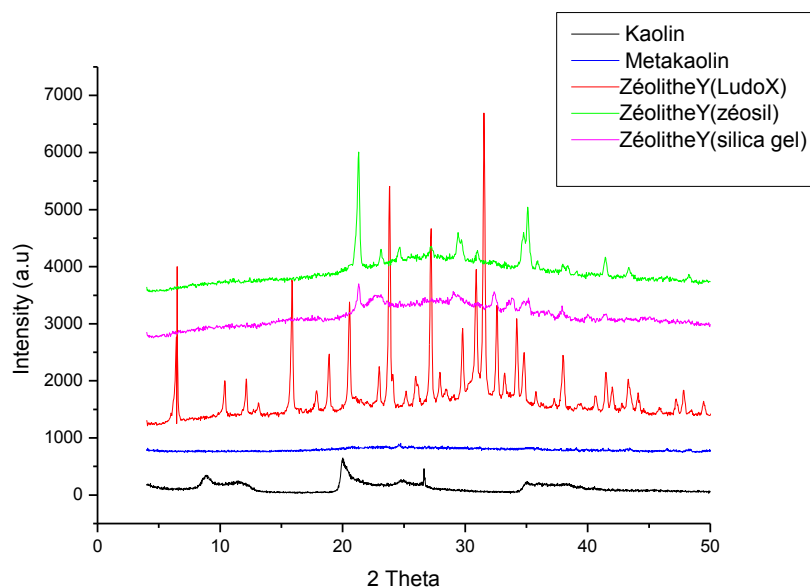
**Figure 3.8 : Spectres de diffractions des rayons X des zéolithes Y cristallisées en changeant le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  à la température de 75°C**

L'analyse par diffraction de rayons X montre qu'un rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  du gel initial de 4.01 conduit à la formation de la zéolithe de type Y pure et bien cristallisée (les figures 3-4,5,6 à 75°C). Pour des valeurs plus élevées de ce rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.5$ , le produit obtenu correspond à un mélange de deux zéolites : la zéolithe de type Y et la zéolithe P. la zéolithe Y est marquée par les pics essentiels (6,75, 15,95, et 23,81°), la zéolithe P est marquée par les pics essentiels 26.66° et 28.04° [6].

Après les variations de source de silice, de température et le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  on peut conclure que les meilleures conditions de synthèse de la zéolithe Y c'est : synthèse de la zéolithe Y en utilisant différentes sources de silice (zéosil, Ludox, Silica gel) à 75°C dont la composition est  $4.01\text{Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9.37 \text{SiO}_2 \cdot 156 \text{H}_2\text{O}$ , la meilleure cristallisation est obtenue pour un rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.01$ .

### III.2. Analyse DRX (Synthèse de la zéolithe Y à partir du kaolin, source naturelle)

La figure 3.9 illustre la diffraction du kaolin et métakaolin et zéolithe



**Figure 3. 9 : Spectre DRX kaolin et métakaolin (métakaolin traité), zéolithe Y**

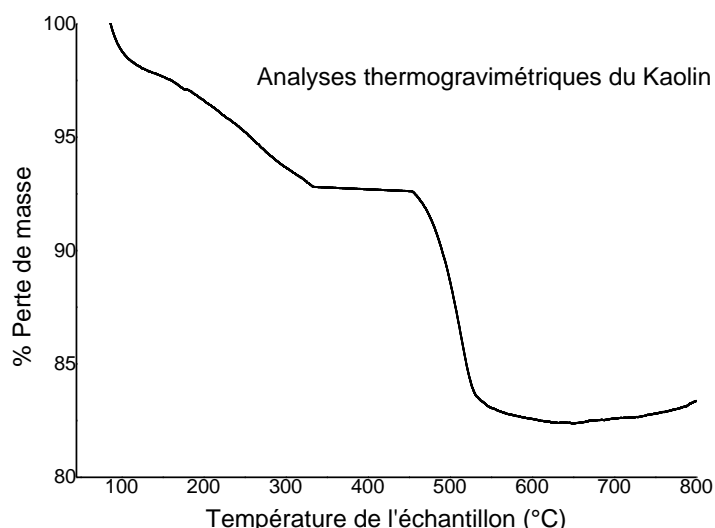
Le kaolin n'est pas approprié pour la préparation des zéolites en raison de sa stabilité chimique, il doit être déshydraté en premier par calcination et converti en métakaolin, la Figure 3. 9 montre les diagrammes de diffraction des rayons X du kaolin, du métakaolin traité et de la zéolithe. Le kaolin est marqué par deux pics de diffraction intenses à environ  $2\theta = 12.34^\circ$  et  $24.64^\circ$ , qui correspondent à la kaolinite [7]. Les pics à environ  $5.9^\circ$ ,  $8.6^\circ$  et  $26.7^\circ$ , correspondant respectivement à la smectite, le mica et le quartz [5].

La phase pure du NaY, utilisant Ludox comme source de silice, est marqué avec trois pics forts à 6,5, 15,6, et 23,7 degrés [8]. Les réactions du métakaolin (traité) utilisant le zéosil et le silica gel comme source de silice n'ont donné aucune structure cristalline.

### III.3. Analyse thermogravimétrie (A.T.G) ATD

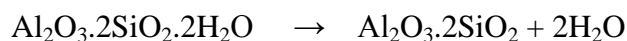
Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur un appareil de marque Labsys evo SETARAM muni d'un thermocouple platine – platine radium. Les échantillons étudiés sont tous sous forme de poudres. Les pertes de masse des différents échantillons ont été mesurées sous air, entre 0°C et 820°C. La vitesse de chauffage est constante et elle est de 10°C/min.

#### III .3.a. Interprétation de l'ATG du kaolin



**Figure 3.10 : Courbe ATG du kaolin.**

L' ATG comme la DTG du kaolin indiquent l'apparition de deux régions de perte de masse, la première entre 57°C et 136°C (2%) avec un maximum à environ 85°C liée au départ d'eau de la structure qui est située entre les feuillets de la halloysite et de la kaolinite et la deuxième région plus importante située entre 450°C et 545°C (10%) avec un maximum à environ 515°C. Cette dernière perte de masse est liée à un procédé de déshydroxylation bien connu après quoi le kaolin cristallin devient métakaolin qui est un solide amorphe [9].



La perte de masse se stabilise après 600°C.

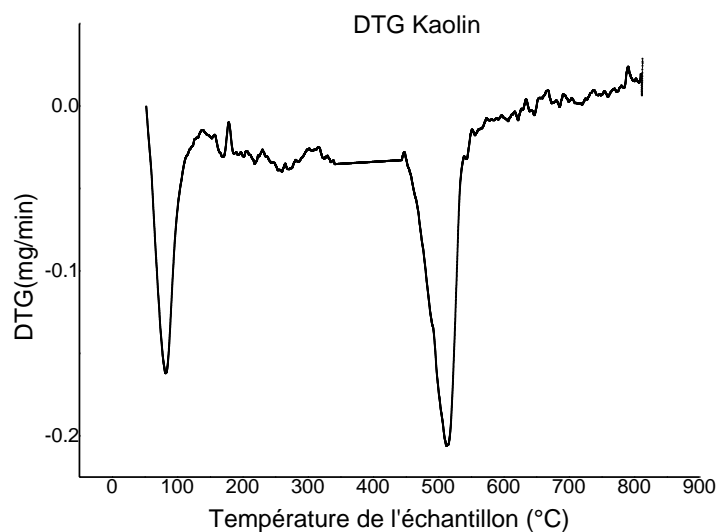


Figure 3.11 : Courbe DTG du Kaolin

.III.3.b. Interprétation de l'ATG de la zéolithe

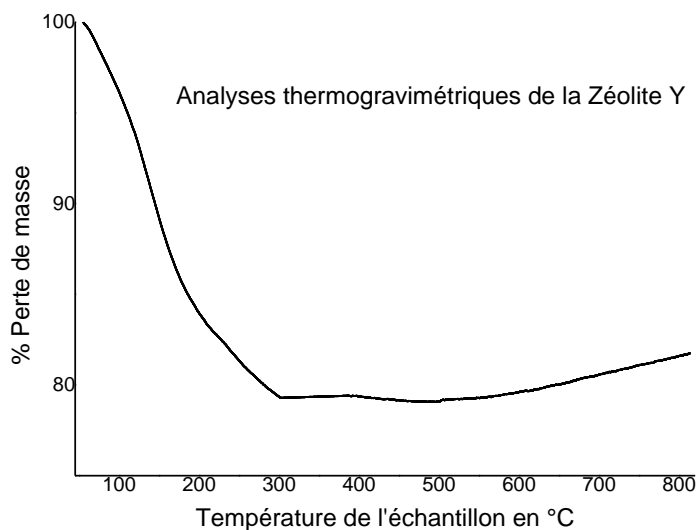
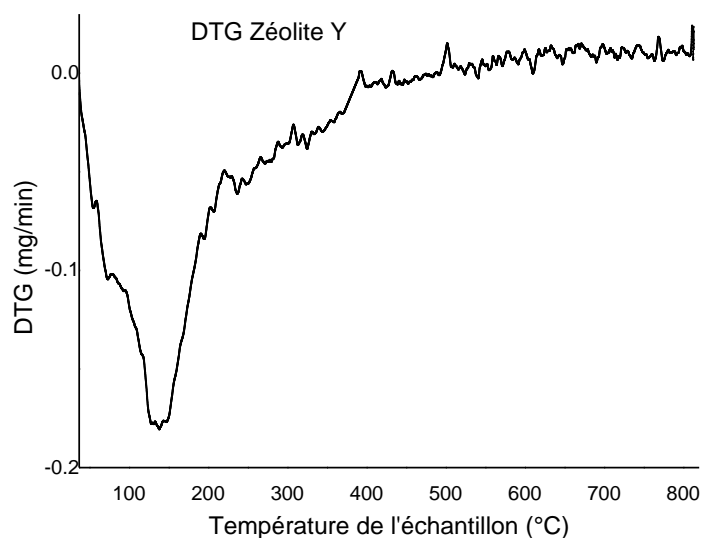


Figure 3.12 : Courbe ATG de la zéolithe Y

Pour la zéolithe Y on remarque une perte de masse graduelle et rapide (20%) entre les températures de 35°C et 220°C (figure. 3.12) et qui a atteint son maximum à la température

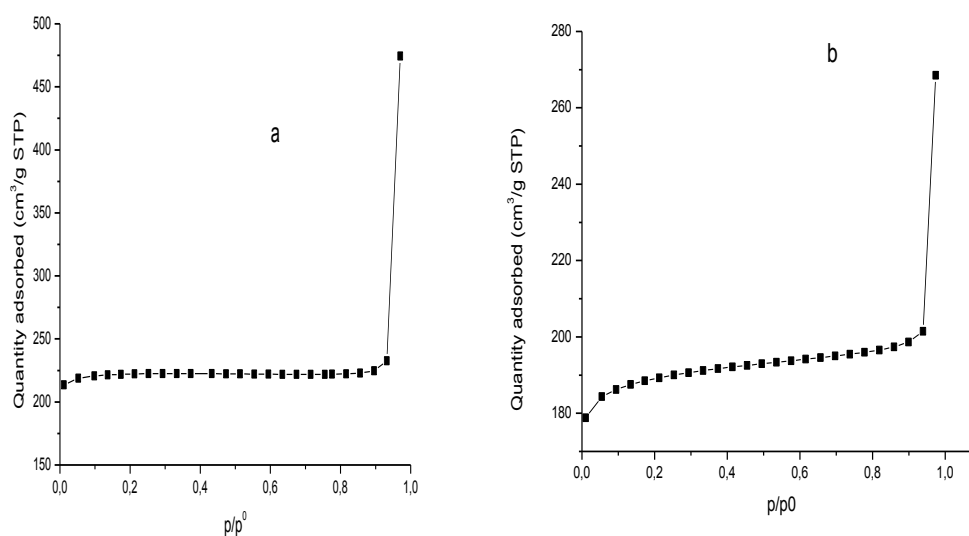
de 138°C comme le montre le pic de la DTG (fig. 3.13). Cette perte est attribuée en majorité au départ de l'eau. La masse s'est stabilisée après la température de 300°C.



**Figure 3. 13: Courbe DTG de la zéolithe Y**

#### III.4. Surface et volume poreux

La texture des zéolithes a été étudiée par adsorption d'azote à 77 K sur l'appareil micromeritics ASAP 2020 afin de déterminer la porosité du matériau (taille des pores, surface spécifique et volume poreux). Les échantillons (~100 mg) analysés sont préalablement calcinés pendant 6 heures à 250°C à fin d'éliminer l'eau faiblement adsorbée. Les isothermes obtenues pour la Faujasite synthétisée à partir des sources commerciaux et la zéolithe synthétisé à partir du métakaolin traité sont représentés sur les figures suivantes : **a**) : source synthétique ; **b**): source naturelle (la source de silice est Ludox)



**Figure 3.14. Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K de la zéolithe Y préparée à partir de : a) : source synthétique ; b): source naturelle**

La surface spécifique de la zéolithe Y a été calculée par la méthode BET.

Les résultats de cette méthode sont rassemblés dans le tableau 3. 10.

**Tableau 3. 10 : Propriétés texturales de la zéolithe Na-Y obtenue à partir d'aluminate de sodium et le kaolin**

|                        | Surface<br>BET<br>m <sup>2</sup> /g | Volume<br>microporeuse<br>(cm <sup>3</sup> /g) | Surface<br>microporeuse<br>m <sup>2</sup> /g | Surface externe<br>m <sup>2</sup> /g |
|------------------------|-------------------------------------|--|--|--------------------------------------|
| NaY (sodium aluminate) | 696                                 | 0.30   | 632  | 64                                   |
| NaY (kaolin)           | 626                                 | 0.26   | 577  | 49                                   |
| NaY (Référence([10])   | 648                                 | 0.28   | 604  | 44                                   |

La surface microporeuse constitue 80 % du surface total, ce qui facilite la diffusion des molécules vers les sites internes. La surface externe constitue 20 % environ de la surface totale (surface BET), ce qui voudrait dire que seulement 20 % des sites sont facilement accessibles et que la majorité des sites d'adsorption sont localisés à l'intérieur des cristallites. Donc ces zéolithes ont une plus grande efficacité pour l'adsorption des molécules.

La zéolithe de type Y possède une grande surface spécifique et un volume microporeux très important ce qui la rend un matériau de choix dans les procédés pétrochimiques. On signale aussi la bonne comparaison entre la zéolithe Y préparée à partir du kaolin et les autres zéolithes préparées à partir de sources commerciales et synthétiques.

### III.5. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (**FTIR**) a été effectuée pour mettre en évidence les différents groupements fonctionnels qui constituent: le kaolin, métakaolin (**métakaolin traité avec le carbonate de sodium**), la zéolithe Y utilisant l'appareil Alpha Bruker mode ATR. Cette technique est idéale pour des échantillons solides et liquides et ne nécessite aucune préparation de l'échantillon. Le spectre infrarouge est représenté dans la gamme 500-4000  $\text{cm}^{-1}$  (figure 3.15).

Il est clairement indiqué que les spectres FTIR sont différents en raison des nombreuses modifications thermiques et chimiques.

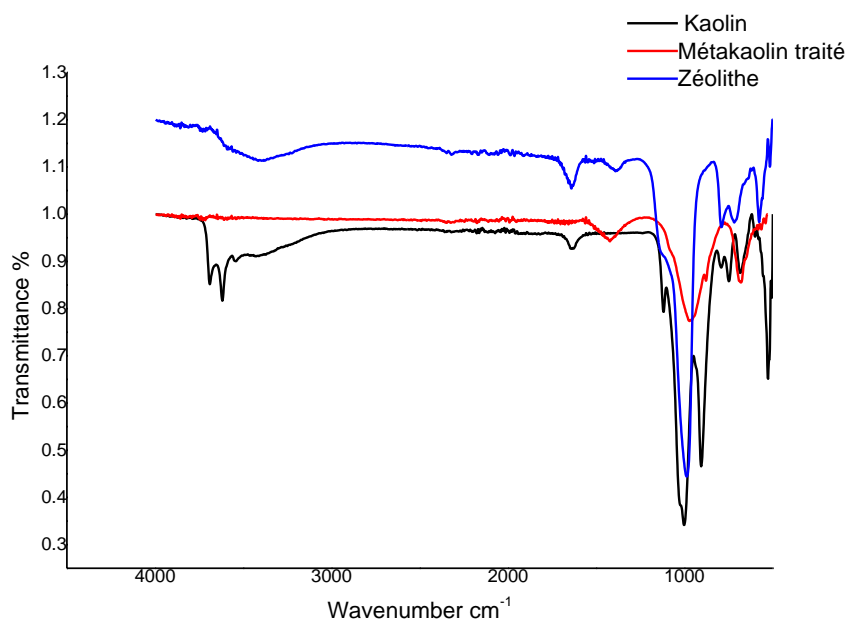


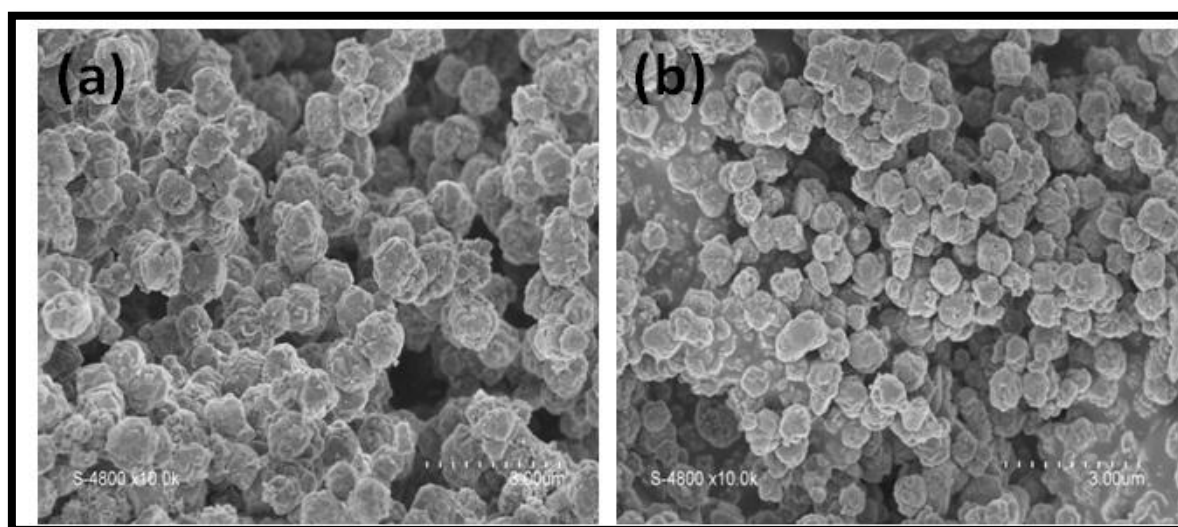
Figure 3. 15. Spectres FTIR du kaolin, métakaolin traité, zéolithe Y

On distingue principalement deux régions relatives aux groupements de structure et aux groupements hydroxyles :

La 1<sup>ère</sup> région située entre 3000 et 3800  $\text{cm}^{-1}$ , contient une bande très large due aux vibrations d'élongations de la liaison O-H des différents groupements hydroxyles pour le kaolin et la zéolithe. Cette région disparaît pour le métakaolin traité parce qu'il a subi un traitement thermique agressif. La deuxième région située entre 500 et 1300  $\text{cm}^{-1}$  caractérise les vibrations des groupements de l'aluminosilicate [11]. A 1001  $\text{cm}^{-1}$  on a les vibrations d'élongation de Si-O. La bande située vers 919  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation des groupes hydroxyles Al-O-H et la bande située à 617,748  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations des liaisons Si-O-Al [12]. Les bandes situées vers 656  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations des liaisons des prismes hexagonaux de la structure Faujasite. Ces résultats sont comparables à ceux qu'on trouve dans la littérature [13,14].

### III.6. Morphologie

L'examen des micrographies des différentes zéolithes confirme les résultats obtenus par la diffraction des rayons X. Les micrographies à microscopie électronique à balayage ont été enregistrées sur un microscope Hitachi S4500. La métallisation des échantillons a été faite sous un vide de 0,05 mbar d'argon avec de l'or. Les micrographies des zéolithes FAU (Figure 3.16) sont très similaires à celles rapportées dans la littérature [15]. On observe des cristallites de formes cubo-octaédrique typiques de la structure Faujasite. Les cristaux présentent une seule phase avec des formes géométriques régulières et bien définies. On signale aussi qu'il y a peu de différence entre les particules de la faujasite préparé à partir de précurseurs synthétiques(aluminate sodium+Ludox) et celle préparée à partir du source naturel(métakaolin+Ludox) (tableau 3.9 et fig. 3.16).



**Figure 3.16 : Micrographies des différentes zéolithes ; Na-Y obtenue : (a) Précurseurs synthétiques (b) métakaolin naturel**

**IV. Conclusion**

Le kaolin pur (riche en kaolinite) est un kaolin naturel de pureté faible qui a été utilisé dans notre étude comme source naturelle d'alumine. Transformé en métakaolin traité il est réagi avec différentes sources de silice :silica gel, zéosil, Ludox pour la synthèse de la faujasite Y. La zéolite NaY a été préparée avec succès à partir du kaolin algérien (traité) comme source d'aluminium et Ludox comme source de silice. La faujasite préparée possède une surface spécifique de 626 m<sup>2</sup>/g.

- [1] D, W, Breck, US Pat, 3 130 007,1964.
- [2]A. Bouyoucef, Thèse Doctorat d'Etat, Univ. Mentouri, 2003.
- [3]M. M. J. Treacy and J. B. Higgins, Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, Elsevier, 2001.
- [4]G.J. Kim, W.S. Ahn, Synthesis and characterization of iron-modified ZSM-5, Applied Catalysis ,1991 , 71,55–68.
- [5]L. Qiang, Z. Ying , C. Zhijun, G. Wei , C.Lishan, Influence of synthesis parameters on the crystallinity and Si/Al ratio of NaY zeolite synthesized from kaolin, Pet.Sci,2010,7,403-409.
- [6]C.Covarrubias ,R.Garcia, R.Arriagada , J.Yanez , M.T. Garland, Cr(III) exchange on zeolites obtained from kaolin and natural mordenite, Microporous and Mesoporous Materials ,2006 ,88 ,220–231.
- [7]M. Gougazeh , J.-Ch. Buhl , Synthesis and characterization of zeolite A by hydrothermal transformation of natural Jordanian kaolin, Journal of the Association of Arab, 2014,15,35-42 .
- [8]K.L. Konan , C. Peyratout , A. Smith , J.-P. Bonnet , S. Rossignol , S. Oyetola , Journal of Colloid and Interface Science, 2009 ,339,103–109.
- [9]A. D. Karathanasis, B. F. Hajek, Transformation of Smectite to Kaolinite in Naturally Acid Soil Systems: Structural and Thermodynamic Considerations,J. Am. Soil. Sci., 1982,46, 419-425.
- [10] T .Niken, M .Abdul Rahman, B .Subhash, Materials Science and Engineering, 2011, 17 ,1-6.
- [11] D .Nibou, S .Khemaissia, S .Amokrane, M. Barkat, S .Chegroucheb and A .Mellah , Removal of  $UO_2^{2+}$  onto synthetic NaA zeolite. Characterization, equilibrium and kinetic studies,Chemical Engineering Journal. 2011,172 ,296– 305.
- [12] K . Supattra, K .Pongtanawat, P .Sanchai , W .Jatuporn Suranaree, Transformation of zeolithe NaY synthesized from rice husk silica to NaP during hydrothermal , J Sci Technol, 2008,15 ,225-231.
- [13]H. V .Bekum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 137, Elsevier, 2001,3, 13, 351.

[14] X. Liu, Zeolite Characterization and Catalysis, Springer Science and Business Media, 2009, 200-206.

[15] W. Shao, L. Zhang, L. Liangxion, R.L. Lee, Adsorption of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on synthesized NaY zeolite at high temperatures, Springer Science Business Media, LLC, Adsorption, 2009, 15, 497–505.

# Chapitre 4

**Adsorption du CO<sub>2</sub>**

## Table des matières

|  |           |
|--|-----------|
| I. Introduction .....  | <b>74</b> |
| II. Propriétés physiques et chimiques .....                      | 75        |
| III. Méthodes de capture du dioxyde de carbone .....             | 75        |
| III.1. Absorption .....  | <b>75</b> |
| III.2. Séparation membranaires .....                             | 76        |
| III.3.Séparation cryogénique .....                               | 76        |
| III.4- Adsorption .....  | 76        |
| IV. Matériaux utilisé pour la capture du dioxyde de carbone..... | <b>76</b> |
| IV.a- Les charbons .....   | 76        |
| IV.b- La kaolinite .....   | 76        |
| IV.c- Les amines .....   | 77        |
| IV.d- Les matériaux mésoporeux .....                             | 77        |
| IV.e- Les zéolithes.....   | 77        |
| IV .f- Chitosan .....  | 78        |
| V. L'adsorption.....   | 78        |
| V.1. Définition .....  | <b>78</b> |
| V.2. Les types d'adsorption .....                                | 78        |
| V.2.a. Adsorption physique.....                                  | 78        |
| V.2.b. Adsorption chimique: chimisorption.....                   | 79        |
| V.3. Mécanisme et cinétique d'adsorption .....                   | 79        |
| V.4. Classification des isothermes d'adsorption .....            | 80        |
| V.4.a. Classe L.....   | 81        |
| V.4.b.Classe S .....   | 81        |
| V.4.c. Classe H .....  | 81        |
| V.4.d. Classe C .....  | 81        |

|   |    |
|---|----|
| VI. Partie expérimental L'adsorption du CO <sub>2</sub> ..... | 82 |
| VI.1. L'échange ionique .....                                 | 82 |
| VI.2. Adsorption de CO <sub>2</sub> .....                     | 82 |
| VI.3. Isothermes d'adsorption.....                            | 83 |
| VI.3.a. Equation de Langmuir .....                            | 83 |
| VI.3.b. Equation de Freundlich .....                          | 84 |
| VI.3.c. Modèle de Sips .....                                  | 84 |
| VII. Conclusion .....   | 88 |
| Référence .....   | 89 |

## I.Introduction

Jusqu'à nos jours, les concentrations en gaz à effet de serre tel que le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) a augmenté de façon très rapide dans l'atmosphère. Les activités humaines affectent la composition chimique de l'atmosphère et entraînent l'apparition d'un effet de serre additionnel, responsable en grande partie du changement climatique actuel.

Il existe plusieurs sources émettrices de gaz carbonique (CO<sub>2</sub>). Certaines sont naturelles (respiration des animaux, les incendies ...) et d'autres sont anthropiques. Entre 1970 et 2004 le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) représente environ 80% des émissions de gaz à effets de serre (GES) d'origine humaine [1]. Il résulte essentiellement de la combustion de combustibles fossiles (charbon, pétrole et gaz naturel) qui représentent 86% de gaz à effet de serre des émissions d'origine anthropique [2]. Les émissions mondiales à effet de serre sont montrées sur la figure 4.1.

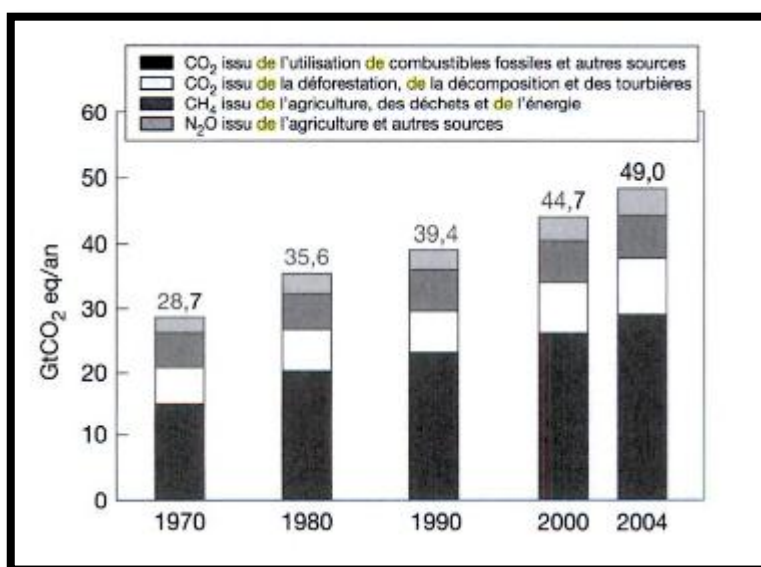


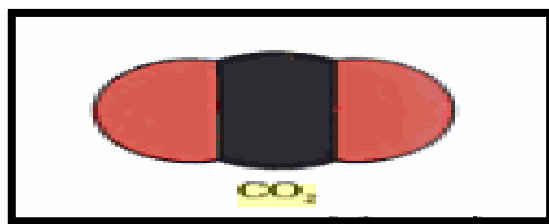
Figure 4.1:émission mondiale à effet de serre[3]

Les effets de serre commencent à devenir inquiétants et donc il est devenu nécessaire de chercher des procédés pour capture du CO<sub>2</sub>.

## II. Propriétés physiques et chimiques

Le CO<sub>2</sub> est un gaz incolore, inodore et non inflammable et sensiblement plus lourd que l'air. Il présente une masse molaire de 44,01 g mol<sup>-1</sup>. Sa solubilité dans l'eau pure, en conditions « classiques » (à P = 0,1 MPa et T = 293,15 K), est de 1,72 g l<sup>-1</sup> d'eau (Air liquide, 1976). Il se solidifie à 194,65 K pour former de la neige carbonique.

La formule développée de Lewis du dioxyde de carbone est O=C=O pour un diamètre moléculaire de 0,35-0,51 nm (Air Liquide, 1976) [4].



**Figure 4.2: Un modèle moléculaire du dioxyde de carbone qui est une molécule linéaire, l'angle de liaison est égal à 180° [5].**

## III. Méthodes de capture du dioxyde de carbone

Il existe quatre grands procédés pour la capture du dioxyde de carbone : Les procédés d'absorption, les procédés membranaires, la séparation cryogénique et les procédés d'adsorption. :

### III.1. Absorption

L'absorption est une opération présente dans de nombreux procédés, notamment très utilisée pour la purification des gaz dont on trouve l'absorption chimique et physique.

Le principe de ces procédés est l'absorption sous pression dans une phase liquide suivie d'une désorption sous une pression plus faible. Le plus souvent cependant la phase liquide est une solution basique qui réagit rapidement avec CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S. On exploite ainsi le fait que le transfert de masse gaz –liquide est accéléré par la réaction chimique en phase liquide. Certains procédés sont physiques. L'avantage de ces procédés se manifeste surtout à pression élevée [6].

**III.2. Séparations membranaires**

L'utilisation de membranes de séparation, reposant sur les différences d'interactions physiques ou chimique entre les composants présents dans le gaz et le matériau de la membrane, permet le passage au travers de la membrane de certains composants que d'autre [7].

**III.3. Séparation cryogénique**

La séparation cryogénique consiste à abaisser la température des gaz permettant d'obtenir de la neige carbonique (température de fusion à -78.5°C à 1.013 bar). Ce procédé permet d'obtenir une grande pureté de CO<sub>2</sub>, au détriment d'une consommation énergétique importante [7].

**III.4- Adsorption :**

L'adsorption consiste à utiliser des lits d'adsorbant de type alumine ou zéolithe pour capter le CO<sub>2</sub> sur des sites actifs. Celui-ci est ensuite désorbé par traitement thermique ou par absorption sur solvant [7].

**IV. Matériaux utilisés pour la capture du dioxyde de carbone**

Les charbons actifs, la kaolinite, les amines, les zéolithes, et les matériaux mésoporeux (MCM-41, MCM-48 et SBA-15) ont été couramment utilisés comme adsorbants pour la capture du CO<sub>2</sub>.

**IV.a- Les charbons :**

**E. David** et al ont étudié la capacité d'adsorption CO<sub>2</sub> sur des charbons actifs sous l'influence de plusieurs facteurs parmi lesquels la température d'adsorption. Ils ont montré que la capacité d'adsorption diminue rapidement avec l'augmentation de la température d'adsorption [ 8] .

**IV.b- La kaolinite**

**Yen-Hua Chen** et **De-Long Lu** ont étudié l'adsorption de CO<sub>2</sub> sur la kaolinite et ils ont améliorée la capacité d'adsorption par modification de la kaolinite par les amines .L'adsorption sur kaolinite est optimisée au 50% en poids, ce qui donne une capacité maximale d'adsorption de CO<sub>2</sub> de 149,0 mg / g [9] .

**IV.c- Les amines**

Rens Veneman et al ont étudié l'adsorption de CO<sub>2</sub> sur les amines. La plus grande capacité observée dans les mesures effectuées était de 2,95 mol / kg de résine mesurée à 306K dans 70 % en volume de CO<sub>2</sub> [10].

**IV.d-Les matériaux mésoporeux**

**LIU Zhi-lin et al** ont étudié l'adsorption du CO<sub>2</sub> sur les matériaux mésoporeux MCM-41 imprégnés d'éthylène diamine (EDA), de tétraéthylènepentamine (TEPA) et de deux types de polyéthylèneimines (PEI600 et PEI1800). L'échantillon obtenu par imprégnation avec EDA (EDA-MCM-41) a montré une faible capacité d'adsorption de CO<sub>2</sub> en raison de la volatilisation de l'EDA, tandis que les échantillons préparés avec TEPA (TEPA-MCM-41), PEI600 (PEI600-MCM-41) ou PEI1800 (PEI1800-MCM-41) ont présenté une plus grande capacité d'adsorption et une stabilité thermique, bien que la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation du poids moléculaire d'amines [11].

**IV.e- Les zéolithes**

**V. P. Shiralkar and S. B. Kulkarni** ont étudié l'adsorption de CO<sub>2</sub> sur la zéolithe Y synthétique(USA) qui a été utilisé pour l'échange de cations de sels de chlorure de La<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup> et NH<sub>4</sub><sup>+</sup> à température 95 °C. Ils ont remarqué que la capacité d'adsorption élevée a été démontrée par la zéolithe originelle NaY alors à température plus élevée par la plus grand capacité a été par CaY [12].

**Ranjani Siriwardane** et al ont étudié l'adsorption de CO<sub>2</sub> sur les zéolithes 13X, 4A, 5A, Ils ont montré que les zéolites sont capables de séparer le CO<sub>2</sub> des flux de gaz à la fois à température ambiante et à 120 ° C [13].

**Hyo-Sang You** et al ont synthétisé la zéolithe bêta avec une cristallinité élevée dont Elle possède une bonne capacité d'adsorption de CO<sub>2</sub> de 2.16 mmol / g [14].

**Chao Chen et al** ont étudié l'adsorption de CO<sub>2</sub> sur la zéolithe (Micro-LTA) et la zéolithe LTA mésoporeuse (més-LTA) qui a été préparé utilisant un agent tensio-actif organosilane, dimethyloctadecyl [3- (triméthoxysilyl) propyl] chlorure d'ammonium et ils ont remarqué qu'elle conduit à une cinétique d'adsorption plus rapide grâce à ses mésopores [15].

**IV .f-Chitosane**

Le chitosane peut être considéré comme une polyamine naturelle, et il pourrait être utilisé pour fixer le CO<sub>2</sub> sous des conditions appropriées [16].

**V. L'adsorption****V.1.Définition**

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux.

Le terme adsorption est apparu en 1881, utilisé par Kayser pour décrire le phénomène de condensation d'un gaz sur une surface, par opposition au terme "absorption " qui fait référence à une molécule de gaz qui pénètre dans le solide sans interagir [17] .

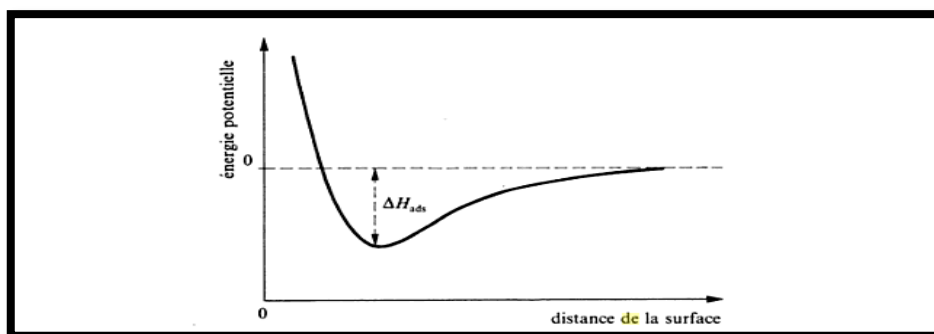
L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur. Les variations de température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer l'un des principaux facteurs de la dégradation des performances [18].

**V.2. Les types d'adsorption**

Les interactions adsorbat-adsorbant mettent en évidence deux types d'adsorption :

**V.2.a. L'adsorption physique**

Ce phénomène est dû aux forces faibles de Van der Waals, entre les espèces adsorbées et la surface. Le phénomène réversible n'implique aucune énergie d'activation. La chaleur d'adsorption ne dépasse pas 50 KJ mol<sup>-1</sup>, ce qui est comparable à la condensation d'un gaz. La figure montre schématiquement l'énergie potentielle d'un atome ou d'une molécule physisorbée en fonction de la distance à partir de la surface. La position d'équilibre correspond au minimum d'énergie. L'espèce adsorbée doit recevoir une énergie au moins égale à  $Q_{ads}$  pour quitter cette position. Lors de la physisorption, plusieurs couches d'atome adsorbé peuvent se superposer [19].



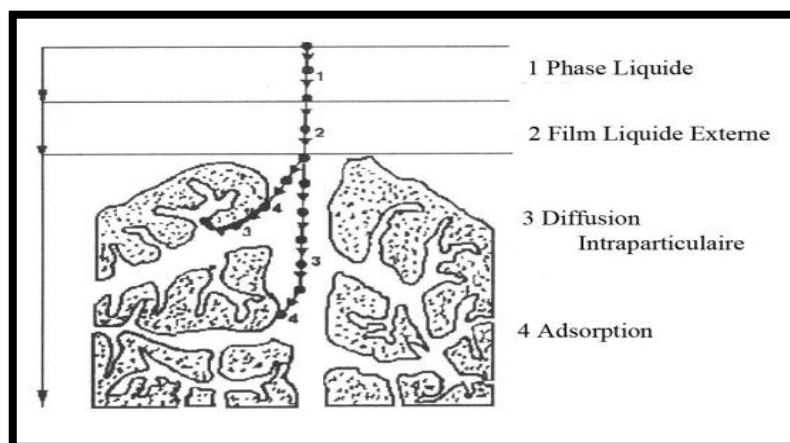
**Figure 4.3: Variation de l'énergie potentielle en fonction de la distance lors de la physisorption [19].**

### V.2.b. Adsorption chimique: chimisorption

Ce phénomène met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. Il est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [20]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [21].

### V.3. Mécanisme et cinétique d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure 4.4 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [22].



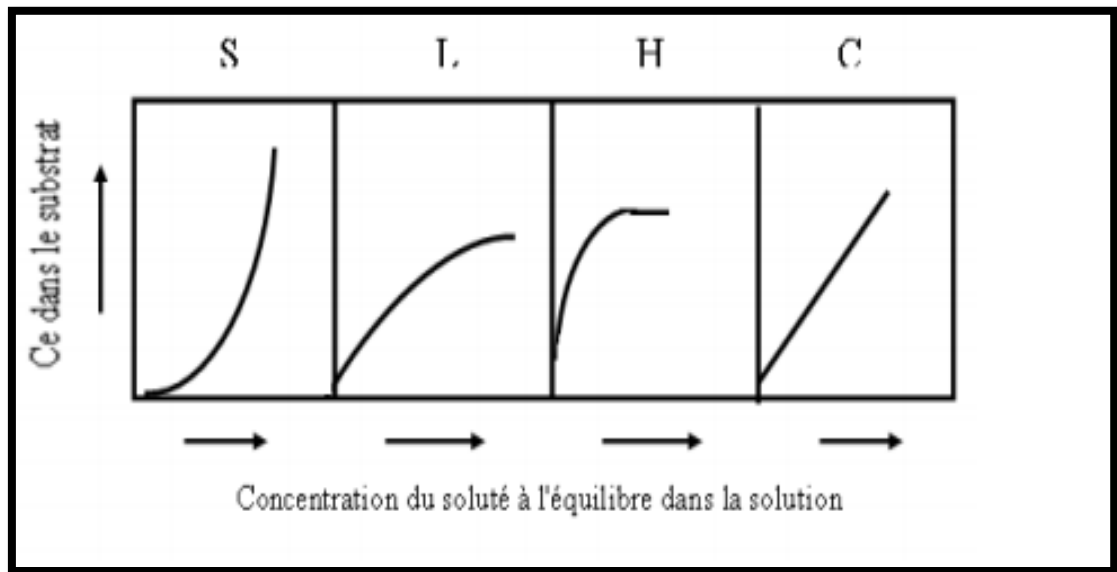
**Figure 4.4 : Mécanisme d'adsorption [22] .**

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [22] :

- 1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

#### V.4. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure 4.5 illustre la forme de chaque type d'isothermes



**Figure 4. 5: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [23].**

Cette classification tient compte entre autres d'un certain nombre d'hypothèses [23] :

Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.

- ✓ Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- ✓ L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.

- ✓ Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption

**V.4.a. Classe L**

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

**V.4.b. Classe S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant

**V.4.c. Classe H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [24].

**V.4.d. Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les

molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [24].

## VI. Partie expérimental L'adsorption du CO<sub>2</sub>

### VI.1. L'échange ionique

On a effectué un échange ionique à température ambiante en ajoutant 2 g de zéolithe Y à 100 ml de solution aqueuse contenant 0,1 mole / L de nitrate du métal sous agitation pendant 24 h. L'échantillon est lavé jusqu'à libération de nitrate ( pendant une demi heures )et séché pendant 24 heures à 353 K, suivie d'une calcination à 400°C pendant 4 heures.

### VI.2. Adsorption de CO<sub>2</sub>

Tout d'abord, l'adsorbant a été dégazé sous vide à 250 ° C pendant 6 h afin d'éliminer toute les impuretés adsorbée, puis l'adsorption a été effectuée en utilisant du CO<sub>2</sub> très pur à une pression faible. La quantité maximale de CO<sub>2</sub> adsorbé ( $q_m$ ) a été déterminée par l'équation de Langmuir.

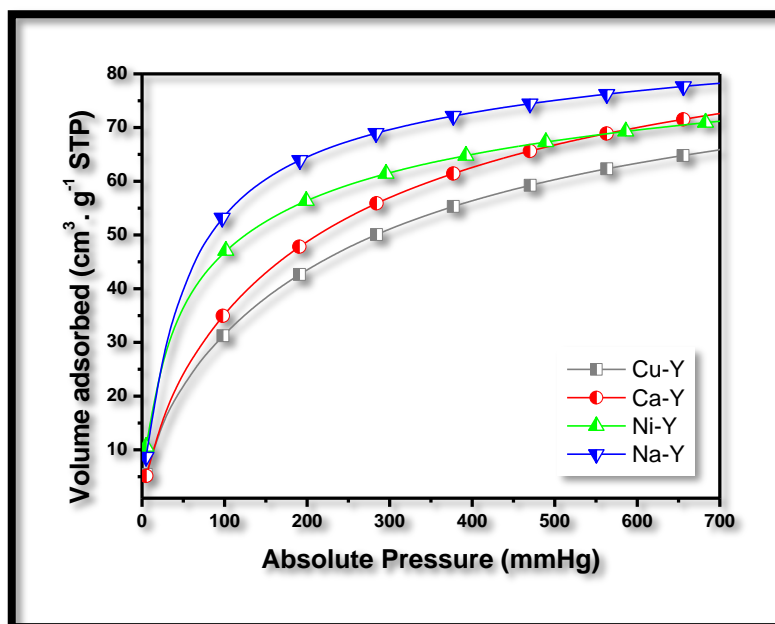


Figure 4.6 : Isothermes d'adsorption de CO<sub>2</sub> à 0 ° C.

La figure 4.6 montre les isothermes d'adsorption de CO<sub>2</sub> obtenus à 0 ° C utilisant la zéolithe Na-Y échangée par différents métaux. Les isothermes d'adsorption de CO<sub>2</sub> présentent des courbes concaves non linéaires, typiques pour des interactions fortes entre CO<sub>2</sub> et cations [25]. La capacité d'adsorption d'équilibre pour le CO<sub>2</sub> a augmenté dans

l'ordre  $\text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Na}^+$ . Tous les matériaux échangés ont une affinité plus élevée et une bonne capacité d'adsorption pour les molécules de CO<sub>2</sub>. Cette efficacité d'adsorption est fortement liée à la nature des sites accessibles pour le CO<sub>2</sub>, la supercage peut facilement attirer les molécules de CO<sub>2</sub> (voir figure 4.7),

Tandis que les cages de sodalite et les prismes hexagonaux sont caractérisés par une taille de 2,2 Å qui sont inaccessibles pour les molécules de CO<sub>2</sub> avec un diamètre de 3,3 Å [12,26,27]. Selon la figure 4.6, il est clairement indiqué que l'échange par différents cations provoque une modification de l'adsorption de CO<sub>2</sub>. Ce comportement est fortement dû aux cations échangés qui provoquent une modification de la quantité de charge négative des atomes d'oxygène dans la structure.

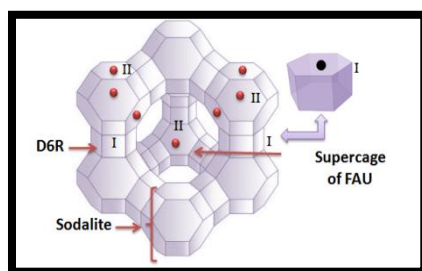


Figure 4.7 :(Schéma) illustration du cadre en zéolithe Y

### VI.3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont importantes pour la recherche du processus d'adsorption. De nombreuses équations d'isotherme ont été rapportées, comme les isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Sips.

#### VI.3.a. Equation de Langmuir

Le modèle de Langmuir est basé sur l'hypothèse d'une énergie d'adsorption plus forte pour la première couche de molécules adsorbées, une pression plus élevée étant nécessaire pour d'autres couches adsorbées [27]. La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déterminer les paramètres de ce modèle tel que  $q_m$  et  $K_L$ . Ce modèle est donné par l'équation suivante [28]:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m K_L P} + \frac{1}{q_m}$$

P: Pression de CO<sub>2</sub> dans la phase adsorbée

Q<sub>m</sub>: la quantité maximale adsorbée

K<sub>L</sub>: la constante d'adsorption

### VI.3.b. Equation de Freundlich

Ceci est utilisé pour décrire les caractéristiques d'adsorption pour la surface hétérogène [29]. Le modèle de Freundlich est représenté par la relation suivante [30] :

$$q = KP^{1/n} \text{ Il est écrit aussi}$$

$$\log q = \log K + \frac{\log P}{n}$$

### VI.3.c. Modèle de Sips

Ce modèle est une combinaison des isothermes de Langmuir et de Freundlich qui s'applique à l'adsorption localisée sans interaction adsorbant-adsorbant. Il est exprimé par

$$\text{l'équation suivante: } \Theta = \frac{AP^c}{(1+AP^c)}$$

Avec A et C: constante.

P: pression d'équilibre,

Θ: taux de récupération.

La différence avec le modèle de Langmuir est exprimée par la nature des interactions entre l'adsorbant-adsorbant.

A basse pression, cette équation est réduite aux modèles de Freundlich, si l'équation de

$$\text{Sips est vérifiée } \log \left( \frac{\Theta}{1-\Theta} \right) = f(\log P)$$

sachant que la linéarisation de ce modèle résulte dans l'équation suivante:

$$\log \left( \frac{\Theta}{1-\Theta} \right) = \log A + c \log P$$

Pour différentes isothermes, courbes,  $\log \left( \frac{\Theta}{1-\Theta} \right) = f(\log P)$

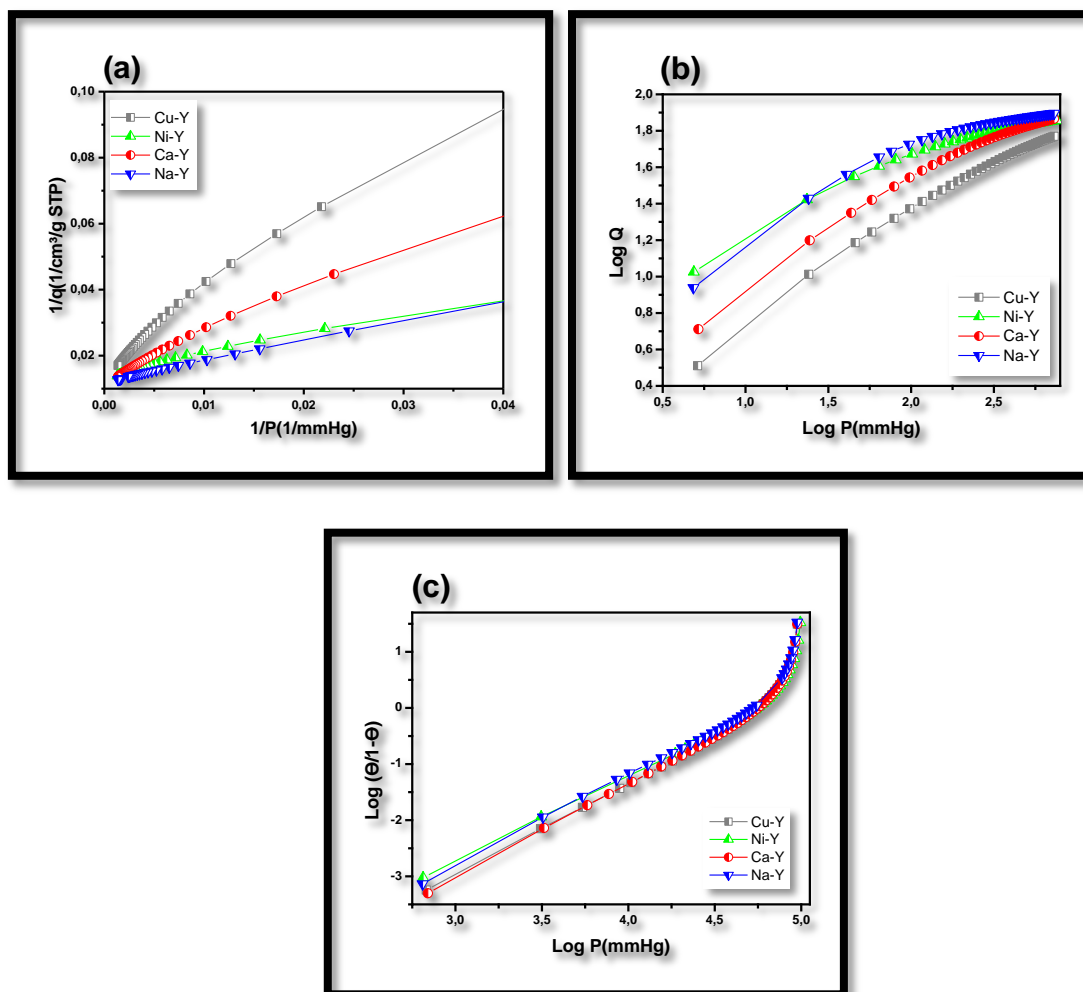


Figure 4. 8 : Isothermes d'adsorption de CO<sub>2</sub>, (a) modèle de Langmuir, (b) modèle de Freundlich et (c) modèle de Sips

Tableau 4.1 : Les paramètres des modèles de Langmuir, Freundlich et Sips pour l'adsorption du CO<sub>2</sub> sur les zéolites échangées

| échantillon | Langmuir                       |       |       | Freundlich |      |         | Sips        |       |       |
|-------------|--------------------------------|-------|-------|------------|------|---------|-------------|-------|-------|
|             | $q_m(cm^3.g^{-1} \text{ STP})$ | $K_L$ | $R^2$ | N          | K    | $R^2$   | A           | c     | $R^2$ |
| <b>Cu-Y</b> | 51.17                          | 0.012 | 0.994 | 1.85       | 1.30 | 0.99153 | 9.04919E-05 | 1.991 | 0.964 |
| <b>Ni-Y</b> | 66.75                          | 0.037 | 0.990 | 3.16       | 2.68 | 0.96166 | 0.000171477 | 1.862 | 0.950 |
| <b>Ca-Y</b> | 67.56                          | 0.015 | 0.994 | 2.08       | 1.71 | 0.98145 | 8.20493E-05 | 2.013 | 0.966 |
| <b>Na-Y</b> | 77.57                          | 0.025 | 0.998 | 2.87       | 2.60 | 0.93605 | 0.000134456 | 1.931 | 0.964 |

Comme le montre la figure 4.8.b et le tableau 4.1, il est clairement indiqué que les isothermes de Freundlich ont  $n$  supérieur à 1 pour toutes les matières obtenues, ce qui implique l'hétérogénéité des sites [31]. De plus, en traçant  $\log(q)$  en fonction de  $\log(P)$ , on peut obtenir une droite avec une pente  $1/n$  qui intercepte l'axe  $\log(P)$  à  $\log(K)$ . Les valeurs de  $1/n < 1$  dans l'isotherme de Freundlich reflètent que les molécules de dioxyde de carbone sont adsorbées favorablement sur la zéolite Y. Comme le montrent le tableau 4.1 et la figure 4.8.a, les résultats obtenus pour le modèle de Langmuir décrivent correctement les isothermes d'adsorption de CO<sub>2</sub> sur la zéolite Y à 0 ° C avec un coefficient de corrélation  $R^2$  compris entre 0,99402 et 0,99464 confirmant l'homogénéité de surface de la zéolite Y. En traçant  $\log(\Theta / (1-\Theta))$  en fonction de  $\log(P)$  figure 4.8.a-b, l'équation de Langmuir et de Freundlich semble légèrement meilleure que le modèle Sips. En reportant  $\log(p(1-\Theta)) / \Theta$  en fonction de  $\Theta$  (figure 4.8.c), et selon le coefficient de régression ( $0.950 \leq R^2 \leq 0.966$ ) qui est différent par rapport au modèle de Langmuir, Ce dernier modèle est le meilleur moyen de décrire le mécanisme d'adsorption de CO<sub>2</sub> utilisant la zéolite Y comme adsorbant.

La comparaison des capacités d'adsorption de CO<sub>2</sub> sur différents matériaux adsorbants (Tableau 4.2) montre clairement la grande supériorité des zéolithes Y dans l'adsorption du CO<sub>2</sub>. Les zéolithes Y préparées à partir de sources synthétiques possèdent une adsorption de CO<sub>2</sub> supérieure à celle de la zéolite préparée à partir du kaolin.

**Tableau 4.2: Comparaison des capacités d'adsorption de CO<sub>2</sub> sur différents matériaux adsorbants**

| échantillon               | Pression<br>(bar) | Température (°C) | Quantité<br>d'adsorption<br>CO <sub>2</sub> (mmol g <sup>-1</sup> ) | Réf  |
|---------------------------|-------------------|------------------|---|------|
| Na-Y <sup>a</sup>         | 1                 | 30               | 4.8   | [32] |
| Zéolithe 13X <sup>b</sup> | 5                 | 25               | 3.18  | [33] |
| Na- Beta <sup>c</sup>     | 1                 | 25               | 2.72  | [34] |
| Montmorillonite naturelle | 1                 | 25               | 0.16  | [35] |
| Kaolinite naturelle       | 1                 | 25               | 0.04-0.15   | [36] |
| Kanemite                  | 1                 | 0                | 0.05  | [37] |

|                              |   |    |      |                      |
|------------------------------|---|----|------|----------------------|
| PPy/Fe-kan(5%) <sup>d</sup>  | 1 | 0  | 1.7  | [37]                 |
| MOF-177                      | 1 | 25 | 1.73 | [38]                 |
| I-SBA-15-PEI-50 <sup>e</sup> | 1 | 45 | 1.69 | [39]                 |
| Na-Y                         | 1 | 0  | 3.13 | <b>Notre travail</b> |

<sup>a</sup> Na-Y La zéolithe est synthétisée à partir d'un mélange d'hydroxyde de sodium / aluminat de sodium et de solution de silicate de sodium.

<sup>b</sup> Zéolithe commercial

<sup>c</sup> zéolithe Synthétisé à partir d'aluminat de sodium, de silice fumée, de TEOH

<sup>d</sup> Nanocomposite préparé à partir de la polymérisation in situ du polypyrrole dans la structure de la kanémitte

<sup>e</sup> La silice mésostructurée SBA-15 imprégnée par un polymère organique, la polyéthylèneimine (PEI)

Il est indiqué que la kanémitte, la kaolinite et la montmorillonite ont de faibles capacités d'adsorption par rapport à PPy / Fe-kan (5%) en raison de la modification de surface par un polymère contenant des fonctions amine conduisant à une interaction significative avec des molécules de CO<sub>2</sub> acides [37]. Ces résultats sont encore insuffisants par rapport aux zéolithes. Comme le montre le tableau 4.2, la zéolithe Na-Y présente une capacité d'adsorption plus élevée comparée au SBA-15, sachant que les matériaux mésoporeux ont des surfaces et des pores de taille plus grands que les zéolithes, mais leurs affinités d'adsorption et leur force d'interaction sont incomparables aux zéolithes. La même remarque est enregistrée pour MOF-177 qui a une faible stabilité et une faible capacité d'adsorption par rapport aux zéolithes Na-Y. Dans tous les cas, les zéolithes Na-Y et 13X ont les meilleurs résultats comparés au Na-Bêta et à tous les matériaux indiqués dans le tableau 4.2. Cela montre que la zéolithe Na-Y préparée non seulement présente de meilleures performances via les molécules de CO<sub>2</sub> mais le coût de la synthèse est plus faible par rapport aux zéolites synthétiques et commerciales (obtenues à partir de réactifs chimiques).

**VII. Conclusion**

L'échange ionique qu'a subi la zéolithe NaY par différents cations a affecté ses propriétés d'adsorption pour le CO<sub>2</sub>. Sa capacité d'adsorption pour le CO<sub>2</sub> a augmenté dans l'ordre suivant Cu<sup>2+</sup> < Ni<sup>2+</sup> < Ca<sup>2+</sup> < Na<sup>+</sup>. Les résultats expérimentaux ont été analysés à l'aide des modèles isothermes d'adsorption des modèles Langmuir, Freundlich et Sips. Le modèle de Langmuir a décrit de manière satisfaisante les données isothermes expérimentales d'adsorption de CO<sub>2</sub> sur la zéolithe Y.

- [1]N. Stern, Stern Review on the Economics of Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- [2]B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, L. Meyer, Intergovernmental Panel on Climate Change. Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [3]F.Lecomte, P. Broutin, E.Lebas,Le captage du CO<sub>2</sub>: des technologies pour réduire les émissions de gaz à effet de serre, édition technip 25 rue Ginoux 75015 Paris France ,3
- [4]Air Liquide, Encyclopédie des gaz. Elsevier, Amsterdam,1976
- [5]C. M. Quarrie, A. M. D. Quarrie, P.A. Rock ,Chimie générale,édition Boeck université 1992,404.
- [6]P.Trambouze,Raffinage du pétrole(Matériels et équipements), édition téchip paris,1999 ,471.
- [7]S. Biccocchi ,M. Boulinguez, K.Diard, Les polluants et les techniques d'épuration des fumées, ,édition Tec et Doc ,11rue lavoisier 75008Paris , 2009,338.
- [8]E. Davida, J. Kopac, Activated carbons derived from residual biomass pyrolysis and their CO<sub>2</sub> adsorption capacity, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 110322–332 .
- [9]Yen-Hua Chen, De-Long Lu, Amine modification on kaolinites to enhance CO<sub>2</sub> adsorption, Journal of Colloid and Interface Science ,2014,436,47–51.
- [10] R.Veneman, W. Zhao, Z. Li, N. Cai, D. W.F. Brilman, Adsorption of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on supported amine sorbents, Energy Procedia , 2014,63,2336 – 2345.
- [11]L. Zhi-lin, T. Yang, Z. Kai, C. Yan, P. Wei-ping, CO<sub>2</sub> adsorption properties and thermal stability of different amine-impregnated MCM-41 materials, J Fuel Chem Technol, 2013, 41(4), 469–476
- [12]V. P. Shiralkar and S. B. Kulkarni, Sorption of carbon dioxide in cation exchanged Y type zeolites. Sorption isotherms and state of sorbed molecule, National Chemical LaboratoTy, Pune-411 008, India, 1984, 4.

- [13]R. Siriwardane, M.Shen, E.Fisher, and J. Losch, CO<sub>2</sub> Capture Utilizing Solid Sorbents, U.S. Department of Energy National Energy Technology Laboratory 3610 Collins Ferry Road, P.O. Box 880 Morgantown, WV 26507-0880.
- [14]H.S.You, H. Jin, Y.H. Mo, S.-E.Park , CO<sub>2</sub> adsorption behavior of micro wave synthesized zeolite beta, Materials Letters ,2013,108,106–109.
- [15]C. Chen, W.S. Ahn, CO<sub>2</sub> adsorption on LTA zeolites: Effect of mesoporosity, Applied Surface Science ,2014 ,311,107–109.
- [16] H .Xie, Zhang S, S .Li,Chitin and chitosan dissolved in ionic liquids as reversible sorbents of CO<sub>2</sub>. Green Chem ,2006,8,630–3.
- [17]J.Lynch, Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation, Edition Technip,Paris 2001, 6.
- [18]L. M. Sun, F.Meunier, Adsorption aspects théoriques, Technique de l'ingénieur, Paris, 1993.
- [19]D.Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Presses polytechniques et universitaires romandes ,2003, 60 -61.
- [20]R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Mise au point bibliographique adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants 3-Characteristiques generales de l'adsorption des pesticides ,Ann. Agron ,1980 ,31,385-427.
- [21]Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York. 1985.
- [22]W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1
- [23]C.H. Giles, D. Smith, J. Colloid Interf. Sci. 1974 ,47,755-765.
- [24]M. Belmouden, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, 2000.
- [25] D .O .Ozgul, P .Sabriye International Journal of Chemical, Environmental & Biological Sciences,2013, 1 ,2320 –4087 .
- [26] A .Khelifa, Z .Derriche, A .Bengueddach , Sorption of carbon dioxide by zeolite X exchanged with Zn<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup>, Microporous and Mesoporous Materials ,1999,32 ,199–209 .

- [27] G .D .Pirngruber, P .Raybaud , Y .Belmabkhout, J .Cejka and A .Zukal Phys Chem. 2010,12 ,13534–13546.
- [28] M .Zuzana, H .Ladislav , Adsorption of Pb<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> Ions from Aqueous Solutions on Natural Bentonite,Pol J Environ Stud,2013, 22 ,457-464 .
- [29] D ,P ,Vargas, L .Giraldo, J .C .M. Piraján , CO<sub>2</sub> Adsorption on Activated Carbon Honeycomb-Monoliths: A Comparison of Langmuir and Tóth Models,Int, J, Mol, Sci, 2012,1, 8388-8397 .
- [30] S .Bouzarrou, H .Jedli, N. Stiti, N .Hamdi, K .Slimi, M .Bagana , Experimental Adsorption and Modelisation of CO<sub>2</sub> on Adsorbents Collected from Elborma Field in South Tunisia ,Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology. 2015,5 ,52-63.
- [31] A .O .Dada, A .P .Olalekan, A .M .Olatunya,O. Dada , Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn<sup>2+</sup> unto phosphoric acid modified rice husk,Journal of Applied Chemistry,2012,3 ,38-45.
- [32] M .Gougazeh, J –C. Buhl , Mineral Soc, Great Britain Ireland,2010 ,45, 281–294
- [33] Z .Zhang, W. Zhang, X. Chen, Q .Xia, Separation Science and Technology,2010,45 710–719.
- [34] S.T .Yang, J .Kim, W- S .Ahn , CO<sub>2</sub> adsorption over ion-exchanged zeolite beta with alkali and alkaline earth metal ions ,Microporous and Mesoporous Materials, 2010,135 90–94.
- [35] C .Volzone, J .Ortiga , Process Saf Environ Prot, 2004,82 ,170–174
- [36] C .Volzone, J. Ortiga, Appl Clay Sci, 2006,32, 87–93.
- [37] B. Boukoussa, F .Abidallah, Z .Abid, Z. Talha, N .Taybi, H .Sid El Hadj, R. Ghezini, R .Hamacha, A .Bengueddach , Synthesis of polypyrrole/Fe-kanemite nanocomposite through in situ polymerization: effect of iron exchange, acid treatment, and CO<sub>2</sub> adsorption properties ,Journal of Materials Science,2017, 52, 2460–2472.
- [38] D. Saha, Z .B. Bao, F .Jia, S .G .Deng, Environ. Sci. Technol,2010, 44, 1820-1826.
- [39] R .Sanz, G .Calleja, A .Arencibia, E. S. Sanz-Pérez ,Microporous and Mesoporous Materials, 2012, 158, 309–317.

# Chapitre 5

Réaction de Biginelli

**Table des matières**

|  |     |
|--|-----|
| I. Introduction .....  | 94  |
| II. Mécanisme de la réaction de BIGINELLI .....                          | 94  |
| II.1. Mécanisme de Folkers et Johnson (1933) .....                       | 94  |
| II.2. Mécanisme de Sweet et Fissekis (1973) .....                        | 95  |
| II.3. Mécanisme de Atwal et O'Reilly (un processus en deux étapes) ..... | 96  |
| II.4. Capanec (experimental evidence) 2007 .....                         | 96  |
| II.5 Mécanisme de Shun-Jun Ji 2010 .....                                 | 97  |
| III. Applications de la réaction de Biginelli .....                      | 97  |
| III.1. Application pharmacologiques .....                                | 97  |
| III.2. Les travaux réalisés utilisant les zéolithes .....                | 98  |
| IV. Partie expérimentale. ....   | 98  |
| IV.1. Méthode de synthèse dans les conditions classiques .....           | 99  |
| IV.2. L'échange ionique .....  | 94  |
| IV.3. Réaction en présence de zéolithe Y échangé .....                   | 99  |
| IV.4. Variation de la quantité de catalyseur .....                       | 100 |
| IV.5. Variation du solvant et temps de réaction .....                    | 101 |
| V. Conclusion.....   | 102 |
| Référence .....  | 103 |

Ce chapitre est consacré à l'application des matériaux dont la synthèse et les caractéristiques sont décrits au chapitre 3, à l'obtention de molécules qui ont un intérêt biologique important par condensation de trois réactifs en une seule étape selon la réaction dite de "Biginelli".

**I. Introduction:**

Plusieurs travaux ont été réalisés, sur la recherche de synthèses organiques plus efficaces et qui peuvent faciliter la synthèse multicomposante, tels que les produits dérivés de dihydropyrimidinones (DPM). Les DPM et leurs dérivés prennent une importance place en pharmacologie, anti-inflammatoire, antibactérien, anticancéreux et composés antiviraux...etc. . La réaction originale a été rapportée par Biginelli (1893). Il s'agit de la condensation d'un aldéhyde, un cétoester et une urée ou thiourée dans des conditions acides [1].

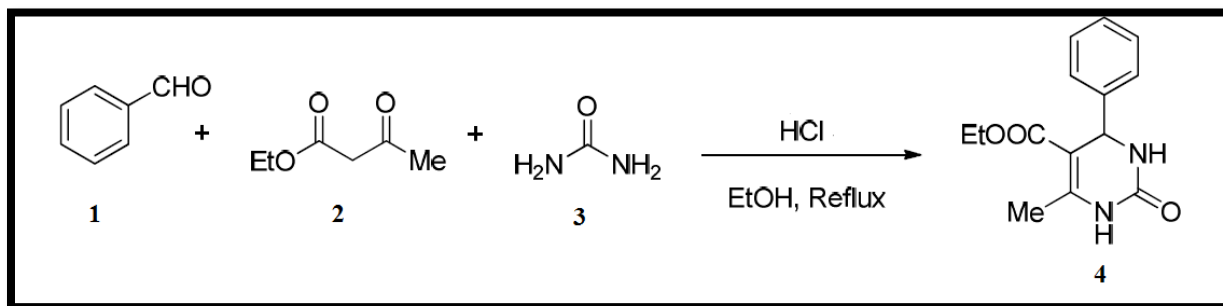


Figure 5.1. Synthèse classique du produit Biginelli [1].

**II. Mécanisme de la réaction de BIGINELLI [2]:**

La réaction de Biginelli implique la condensation de trois composants : aldéhyde (1), 1,3-carbonyle (2) et l'urée (3). La réaction peut être effectuée selon les quatre possibilités suivantes :

- La condensation de l'aldéhyde (1) avec des composés 1,3-carbonyle (2) par la condensation aldol suivie par l'attaque nucléophile de l'urée (3) et l'addition nucléophile de ce dernier.
- La condensation de l'aldéhyde (1) avec la molécule d'urée (3) (via N-benzylidène-urée) puis addition nucléophile du composé 1,3-carbonyle (2).
- La condensation de l'aldéhyde (1) avec deux molécules d'urée (3) (par l'intermédiaire de N, N-benzylidène bis urée) et nouvelle addition nucléophile du composé 1,3-carbonyle(2).
- condensation nucléophile de l'urée (3) sur le composé 1,3 –carbonyl (2) et après condensation à nouveau de ce condensat avec l'aldéhyde (1).

**II.1.Mécanisme de Folkers et Johnson (1933)**

La première tentative de comprendre le mécanisme de cette réaction a été faite par Folkers et al En 1933. Dans des conditions acides, ils pourraient se former un intermédiaire 1,1'-(phényle éthanediyl) diurée (5) qui se transformerait en produit final de Biginelli ; les auteurs ont proposé des intermédiaires de (6) et (7) (Figure 5. 2).

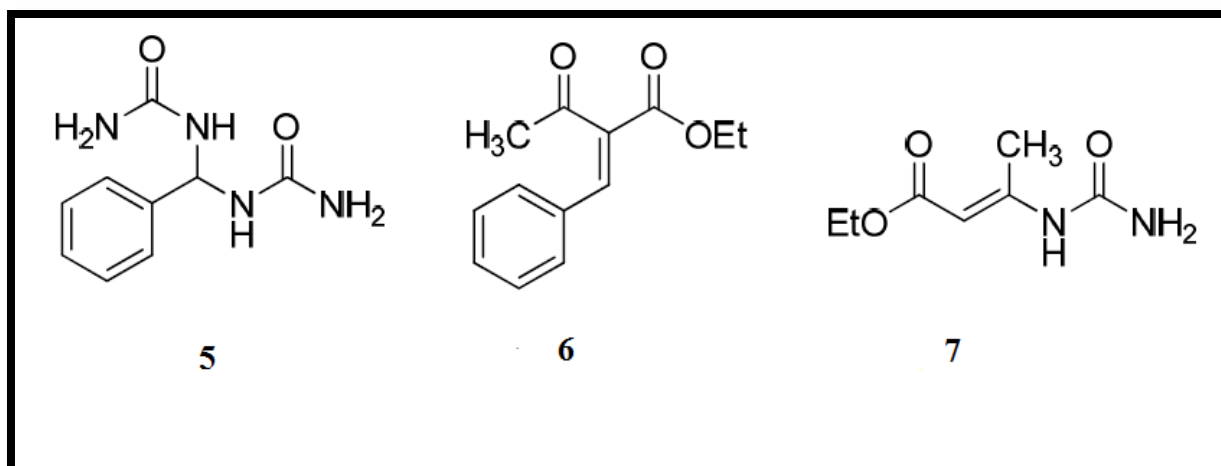


Figure 5.2 : Intermédiaire proposé par Folkers et Johnson.

### II.2. Mécanisme de Sweet et Fissekis (1973)

Après plusieurs décennies, la réaction a fait l'objet de nouvelles investigations par Sweet et Fissekis qui ont préconisé un mécanisme contradictoire à la suggestion de Folkers. en procédant par réaction aldolique (par ion intermédiaire carbonique 8) (Figure 5.3).

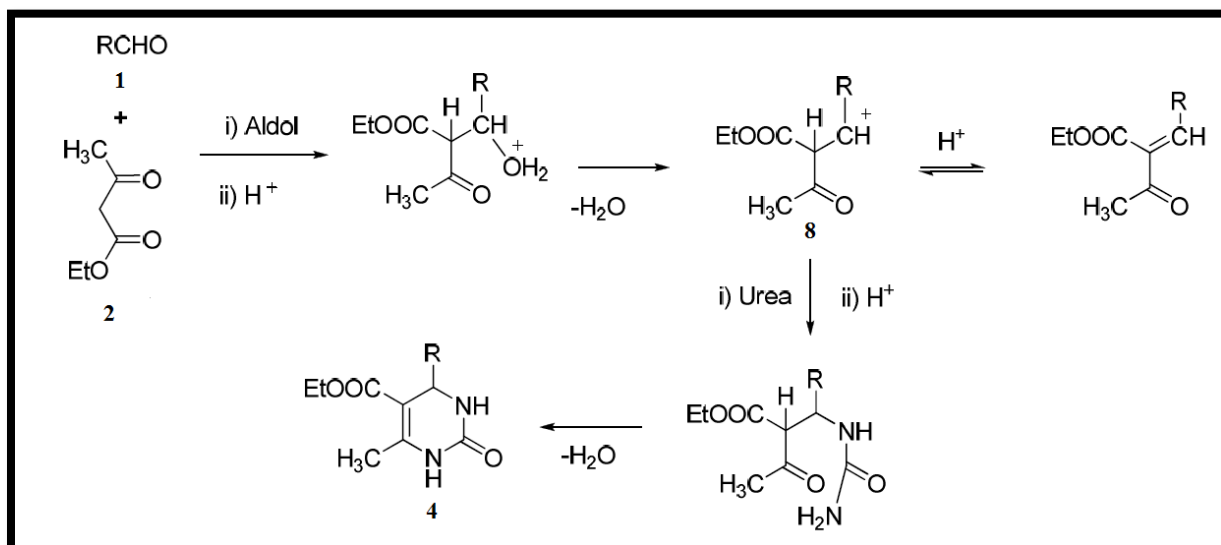


Figure 5.3 : Formation de 3,4-dihydropyrimidinone par condensation aldolique.

### II.3. Mécanisme de Atwal et O'Reilly (un processus en deux étapes) (1987)

Ce mécanisme impliquant deux étapes : la première comprend la synthèse séparée de composés carbonyles insaturés (6) via la condensation de Knoevenagel et la deuxième étape implique l'addition d'urées substituées comme indiqué dans la figure 5.4.

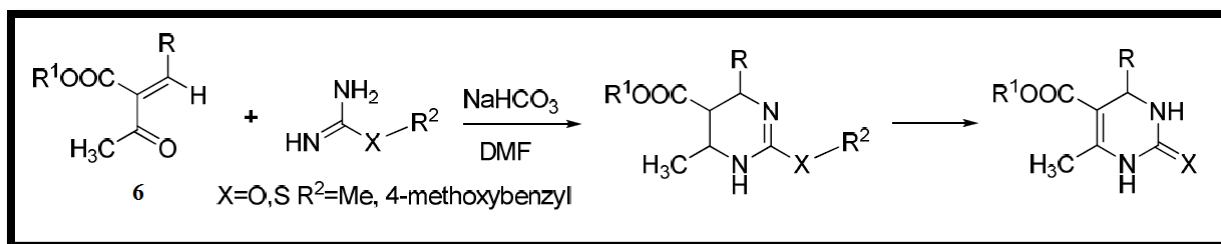


Figure 5.4 : Formation de 3,4-dihydropyrimidinone par condensation de Knoevenagel.

#### II.4.Cepanec (experimental evidence) 2007

En utilisant le trichlorure d'antimoine en tant que catalyseur acide de LEWIS un mécanisme a été proposé dans ces conditions par Cepanec . Selon ce dernier, le produit de Biginilli est obtenu par l'intermédiaire montré dans la figure 5.5 et pas par l'iminium tel que proposé par Kappe et al.

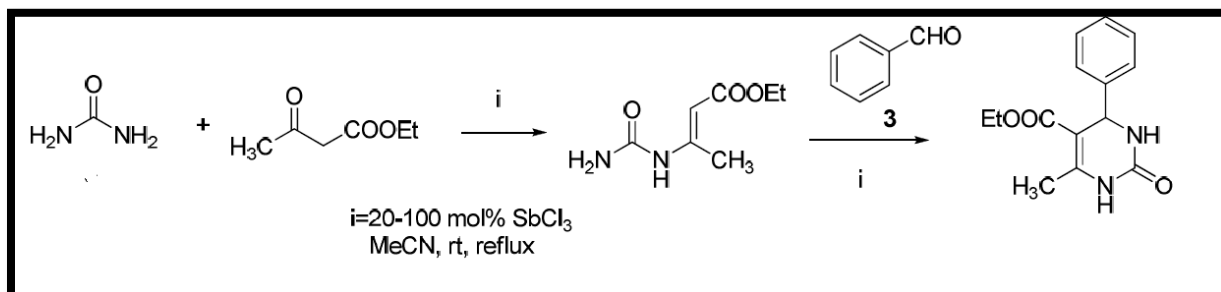


Figure 5.5: catalyseur acide

#### II.5 Mécanisme de Shun-Jun Ji 2010

Un grand nombre de travaux ont été publiés sur l'utilisation de l'acide de Lewis comme catalyseurs, et seulement très peu de documents décrivent l'utilisation des catalyseurs basiques. Très récemment, des chercheurs chinois ont décrit l'utilisation de bases fortes et ont proposé différentes voies de synthèse comme indiqué dans la figure 5. 6.

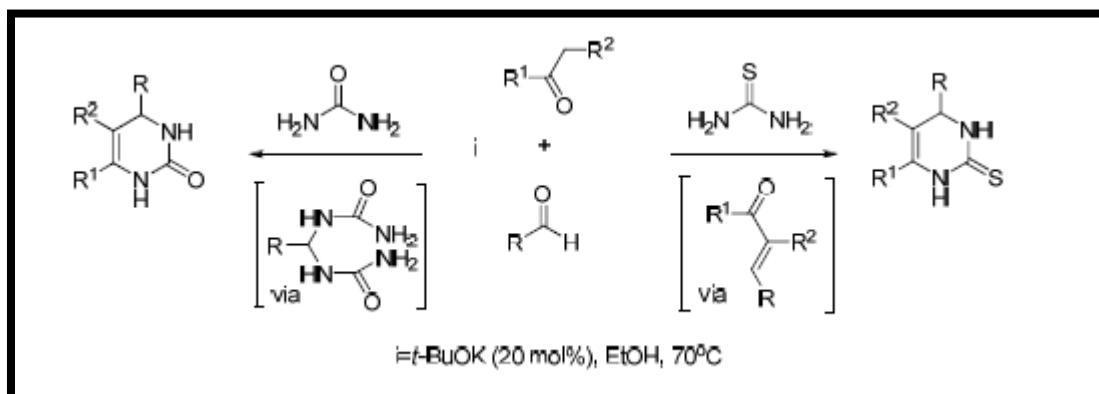


Figure 5.6: catalyseur basique.

### III. Applications de la réaction de Biginelli

#### III.1. Application pharmacologiques

Les produits DHPMS ont une activité biologique comme anticancéreux, anti-inflammatoire, antimicrobiens et antioxydants, antihypertensive, agents antiépileptiques, activité antibactérienne, activité antituberculeuse et antioxydants [3]. La figure 5.7 montre les différentes structures de dihydropyrimidinones (DHPMs) appliquées à des activités biologiques telles que l'antipaludique[2].

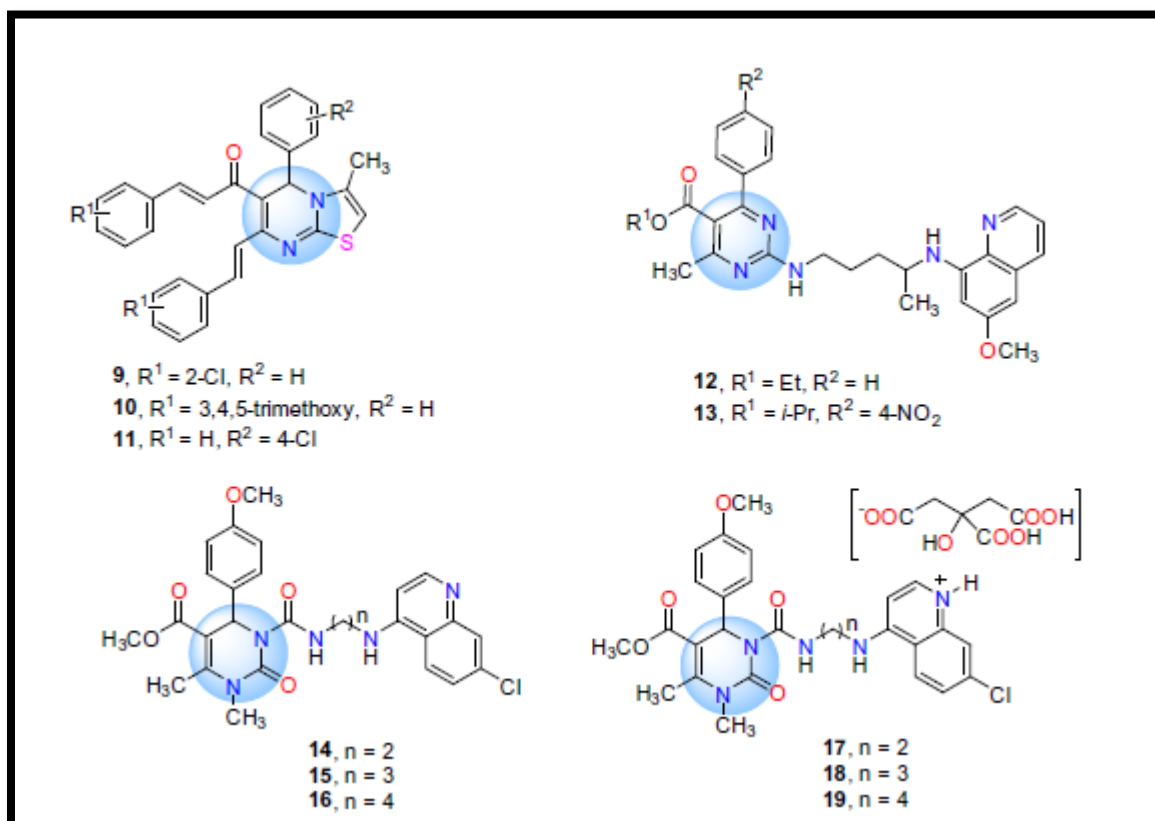
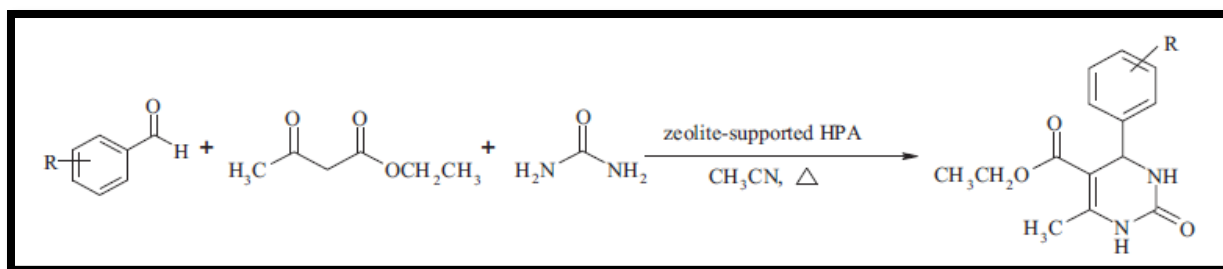


Figure 5.7 : Réactions asymétriques de Biginelli: accès aux DHPM chirales[2].

#### III.2. Les travaux réalisés utilisant les zéolithes

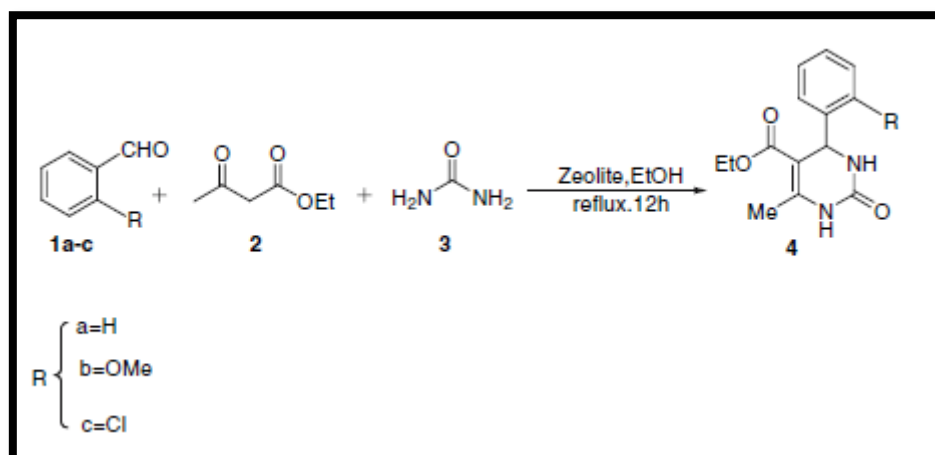
Plusieurs chercheurs ont utilisé la zéolithe dans la réaction de Biginelli parmi ces travaux on trouve :

- ❖ Maryam Moosavifar a rapporté une méthode d'obtention 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones (DHPM) en présence de l'acide molybdophosphoric supporté sur la zeolite.Y [4].



**Figure 5. 8. Synthèse de dihydropyrimidinones classiques en présence d'hétéropolyacide supporté par de la zéolite à l'état de reflux [4].**

- ❖ Mojgan Zendeheel et al ont rapporté une méthode d'obtention 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-ones4(a-c) en présence d'une quantité catalytique de métal/ zéolites Y .la zéolithe/métal a été préparé en utilisant les micro-ondes [5].
- ❖ Le rendement des réactions a été augmenté dans l'ordre de CuY>CoY>NiY>MnY>FeY> VY>CrY>ZnY. Le rendement du produit de zéolithe CuY était dans l'ordre de 22-50% [5].



**Figure 5.9: Préparation générale de 3,4-dihydropyrimidin-2 (1H) -ones 4 (a-c) [5].**

#### IV.Partie expérimentale.

##### IV.1. Méthode de synthèse dans les conditions classiques

Dans un ballon monocol de 50 ml, on introduit l'aldéhyde aromatique 1 (13mmol), l'acétoacétate d'éthyle 2 (19mmol), l'urée (ou la thiourée) 3 (12.5mmol), 5,0 mL d'éthanol et on ajoute 10 gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Le mélange est placé sous reflux ; il est chauffé à 80°C pendant 1.5 heures. On refroidit la suspension avec un bain de glace à environ 0°C. Le solide formé, 1- 5-(Ethoxycarbonyl)-6-méthyl-4-phényl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one, est filtré puis purifié par recristallisation dans l'éthanol pour donner un produit analytiquement pur ( vérifier en analyse RMN voir l'ANNEXE 2),.

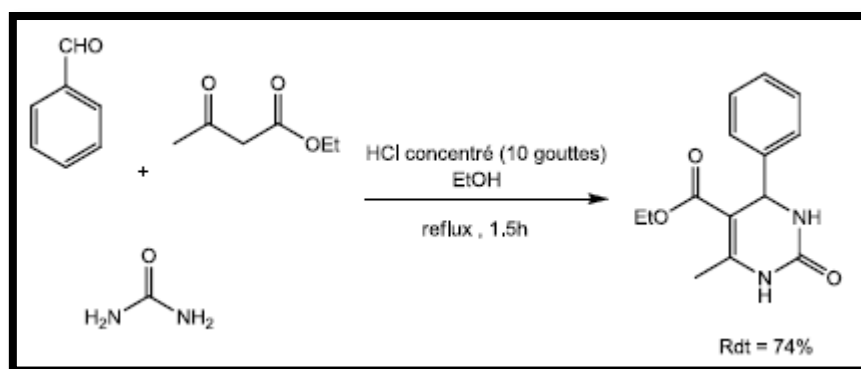


Figure 5.10 : Réaction de Biginelli catalysée par l'acide chlorhydrique

#### IV.2. L'échange ionique

On a effectué un échange ionique à température ambiante en ajoutant 2 g de zéolite Y à 100 ml de solution aqueuse contenant 0,1 mole / L de nitrate du métal sous agitation pendant 24 h. L'échantillon est lavé jusqu'à libération de nitrate (pendant une demi heure) et séché pendant 24 heures à 353 K suivie d'une calcination à 400°C pendant 4 heures.

#### IV.3. Réaction en présence de zéolithe Y échangée

Dans un ballon monocol de 50 ml, on introduit de l'aldéhyde aromatique 1 (13 mmol) d'acétoacétate-éthyle 2 (19 mmol), d'urée (ou thiourée) 3 (12,5 mmol), 5,0 ml d'éthanol et la zéolite Y échangée (20% p/p). Le mélange est chauffé à reflux à 80°C pendant le temps approprié déterminé par l'avancement de la réaction. A la fin de la réaction, le mélange réactionnel est filtré pour éliminer la zéolithe et le filtrat ainsi obtenu est refroidie dans un bain de glace à environ 0°C. Le solide formé est filtré puis purifié par recristallisation dans l'éthanol pour donner le produit analytiquement pur de couleur blanche (Voire annexe 2).

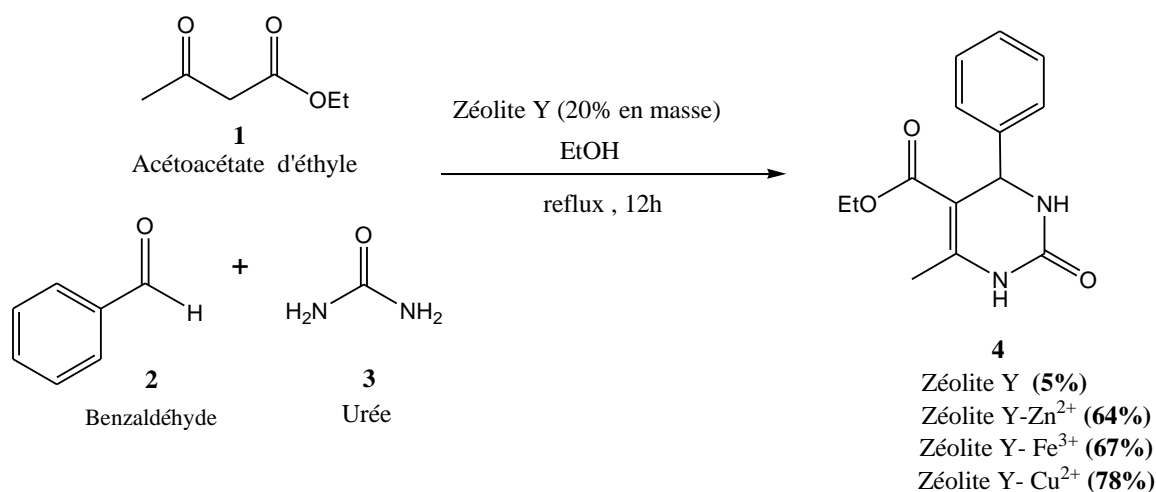


Figure 5.11 : Réaction de Biginelli catalysée par :NaY,ZnY,FeY,CuY

**Tableau 5.1 : Optimisation de la réaction de Biginelli utilisant la zéolite Y échangée avec différents cations comme catalyseur.**

| Num | Solvant | Température<br>(°C) | catalyseur | Temps (h) | pourcentage<br>(%) |
|-----|---------|---------------------|------------|-----------|--------------------|
| 1   | EtOH    | 80                  | Na-Y       | 12        | 5                  |
| 2   | EtOH    | 80                  | Zn- Na-Y   | 12        | 64                 |
| 3   | EtOH    | 80                  | Fe- Na-Y   | 12        | 67                 |
| 4   | EtOH    | 80                  | Cu- Na-Y   | 12        | 78                 |

Selon le Tableau 5.1, on a observé l'activité catalytique suivante pour la zéolithe échangé comme : CuY>FeY>ZnY>NaY. Ceci est dû à l'activité acide élevée du cuivre comparativement au Fe et au Zn, la zéolithe non échangé présente une activité faible avec 5 % rendement.

Nous avons comparé nos résultats avec ceux rapportés dans la littérature qui montrent un rendement de 75% utilisant al zéolite H-Y et 19% utilisant la zéolite HZSM-5 [6].

#### IV.4. Variation de la quantité de catalyseur:

Afin d'optimiser les conditions réactionnelles, on a fait varier la quantité du catalyseur. Les résultats du tableau 5. 2 confirment que le rendement augmente avec une augmentation de la quantité de catalyseur de 5 à 20 mg. Ceci explique l'importance des sites actifs du catalyseur qui favorise la formation du produit final. Une augmentation supplémentaire de la quantité de catalyseur n'a pas montré d'amélioration du rendement.

Tableau 5.2 : Variation de la quantité de catalyseur de Cu-NaY

| Numéro | solvant | Température (°C) | Quantité de catalyseur (%) | Temps (h) | pourcentage (%) |
|--------|---------|------------------|----------------------------|-----------|-----------------|
| 1      | EtOH    | 80               | 5                          | 12        | 46              |
| 2      | EtOH    | 80               | 10                         | 12        | 55              |
| 3      | EtOH    | 80               | 20                         | 12        | 78              |

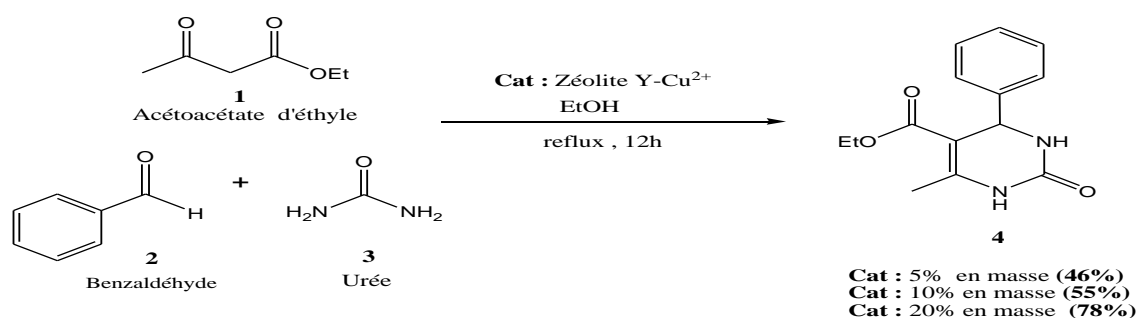


Figure 5.12: Réaction de Biginelli catalysée par le matériau Cu-NaY

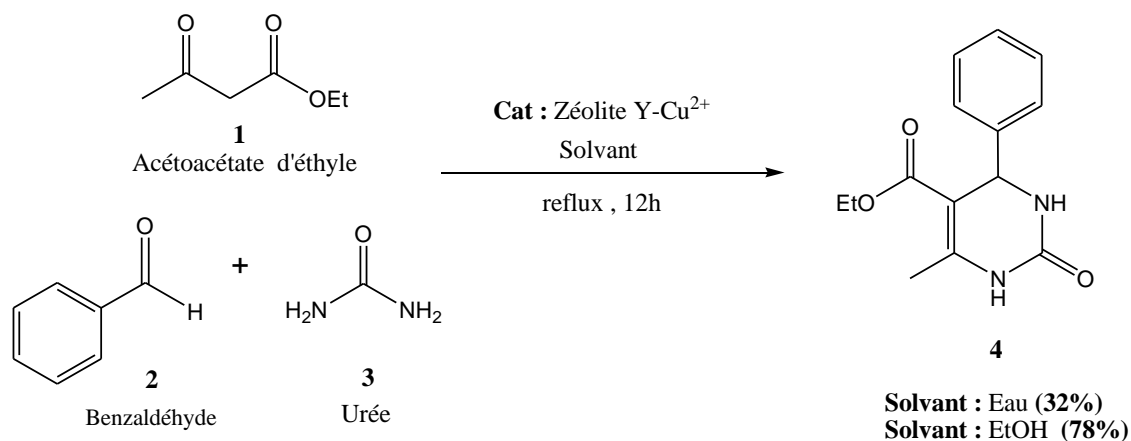
## IV.5.Variation du solvant et du temps de la réaction:

En utilisant deux solvants différents (eau, EtOH), le résultat montre une grande différence entre l'eau et l'EtOH en raison du bon caractère protique de l'EtOH par rapport à l'eau et également l'inhibition du cuivre par la paire électronique), selon le tableau 5.3, le meilleur rendement est atteint après 12 heures.

Tableau 5.3 : Variation du solvant et du temps de la réaction de Biginelli catalysée par le matériau Cu-NaY

| Numéro | solvant | Température (°C) | Quantité de catalyseur | Temps (h) | pourcentage(%) Cu-Y |
|--------|---------|------------------|------------------------|-----------|---------------------|
| 1      | EtOH    | 80               | 20                     | 12        | 78                  |
| 2      | eau     | 80               | 20                     | 12        | 32                  |
| 3      | EtOH    | 80               | 20                     | 5         | 25                  |
| 4      | EtOH    | 80               | 20                     | 8         | 54                  |
| 4      | EtOH    | 80               | 20                     | 17        | 78                  |

Selon le tableau 5.3, le rendement de réaction augmente avec le temps, atteignant le meilleur rendement après 12 heures.



**Figure 5.13 : Réaction de Biginelli catalysée par le matériau Cu-NaY (Variation du solvant et temps de réaction)**

## V. Conclusion

La zéolithe Y échangée avec des cations métalliques a été utilisée dans la réaction de Biginelli. Cette étude a montré que le catalyseur Cu-NaY donne les meilleurs rendements possibles (78%), utilisant 20% (p/p) de catalyseur dans de l'éthanol pendant un temps de 12 heures. La forme de zéolithe Cu-NaY présente une bonne activité, en raison de sa forte acidité.

- [1] H. Slimi , Y. Moussaoui , R. ben Salem, Synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones/thiones via Biginelli reaction promoted by bismuth(III)nitrate or PPh<sub>3</sub> without solvent, *Arabian Journal of Chemistry*, 2016, 9, S510–S514.
- [2] H. Nagarajaiah, A. Mukhopadhyay, J.N. Moorthy, Biginelli reaction: an overview, *Tetrahedron Letters* , 2016, 57,5135–5149.
- [3] Suresh and Jagir S. Sandhu, Past, present and future of the Biginelli reaction: a critical Perspective, *ARKIVOC* ,2012 , 66-133.
- [4] M. Moosavifar, An appropriate one-pot synthesis of dihydropyrimidinones catalyzed by heteropoly acid supported on zeolite: An efficient and reusable catalyst for the Biginelli reaction, *C. R. Chimie* ,2012 ,15,444–447
- [5] M. Zendehtdel , A. Mobinikhaledi, Zeolite an efficient catalyst for the Biginelli condensation reaction , A. Asgari, *J Incl Phenom Macrocycl Chem* ,2008, 60,353–357.
- [6] R. V. Radha, N .Srinivas, M. Radhakishan, S. Kulkarni, K. Raghavan ,2001, *Green Chem* 3:306.

**Conclusion**

**Générale**

## Conclusion générale

Les zéolithes sont des matériaux microporeux qui ont une structure très régulière formée par un réseau tridimensionnel. Elles sont utilisées dans plusieurs domaines tels que l'adsorption, la catalyse, l'échange ionique. Dans notre étude on s'est intéressé à la synthèse de la zéolithe NaY.

La zéolithe NaY a été synthétisée premièrement à partir de produits purs en utilisant la composition  $4.01 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 9.37 \text{ SiO}_2 \cdot 156 \text{ H}_2\text{O}$  cristallisé à une température de  $75^\circ\text{C}$  après agitation de 24 h, en faisant varier plusieurs paramètres : la source de silice, la température et le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ce qui nous a conduit aux meilleures conditions pour la synthèse de cette zéolithe.

La zéolithe NaY a été aussi préparée avec succès à partir du kaolin algérien (riche en kaolinite) comme source d'aluminium utilisant différentes sources de silice,

La caractérisation des échantillons a été faite par différents types de techniques : diffraction des rayons X (DRX), analyse thermogravimétrie (A.T.G), l'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), par microscopie électronique à balayage (MEB) qui a confirmé que la zéolithe possède des cristaux présentant une seule phase avec des formes géométriques régulières et bien définies. L'adsorption de l'azote a montré une surface microporeuse très élevée ( $577 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).

L'échange ionique qu'a subi la zéolithe NaY par différents cations a affecté ses propriétés d'adsorption pour le  $\text{CO}_2$ . Sa capacité d'adsorption pour ce gaz a augmenté dans l'ordre suivant  $\text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Na}^+$ . Les résultats expérimentaux ont été analysés à l'aide des isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Sips. Le modèle de Langmuir a décrit de manière satisfaisante les données expérimentales d'adsorption de  $\text{CO}_2$  sur la zéolithe Y et dont la quantité adsorbée a atteint  $77.57 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  STP.

La réaction de Biginelli occupe une place importante en chimie organique et dont les produits possèdent des activités en pharmacologie comme composés anti-inflammatoire, antibactérien, anticancéreux et antiviraux...etc. La zéolithe Y échangée avec des cations métalliques a été utilisée dans cette réaction comme catalyseur. Le catalyseur Cu-NaY, en particulier, a donné les meilleurs rendements possibles (78%), lorsqu'au mélange réactionnel on ajoute 20% de catalyseur dans de l'éthanol avec un temps de réaction de 12

heures. Ce type de zéolite Cu-NaY présente une bonne activité, en raison de sa forte acidité.

# **ANNEX 1**

## Introduction

Le terme "argile" désigne une forme rocheuse dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ( $< 2\mu\text{m}$ ). En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface [1].

## Principaux types d'argile

Parmi les deux cents types d'argile on rencontrera dans les travaux liés à la géotechnique essentiellement les argiles monominérales suivantes : la kaolinite, l'illite et la montmorillonite [2]

## Kaolinite

La kaolinite ne présente aucune substitution isomorphique, les charges disponibles pour la fixation de cations hydratés ne se trouvant qu'en bordure des feuillets élémentaires. Le diamètre de la particule est de l'ordre de  $1\mu\text{m}$ . Le feuillet élémentaire est 1/1, la particule élémentaire comporte quelques dizaines de feuillets (Figure. 1). N'ayant pas de substitution isomorphique les **liaisons** entre feuillets sont **très stables**. [2].

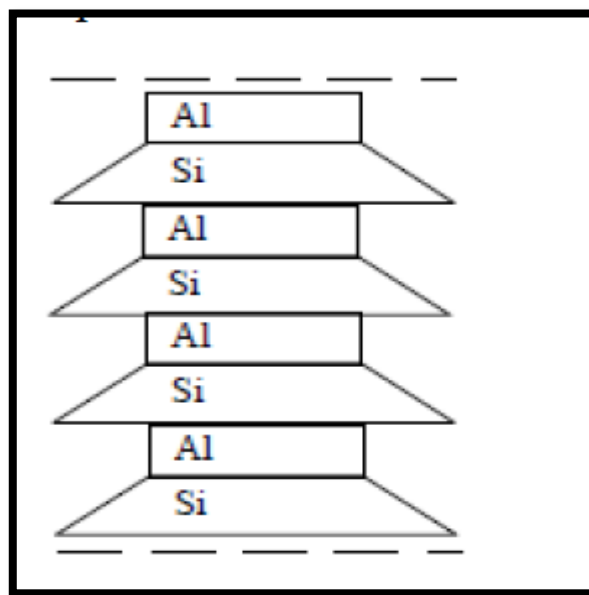


Figure .1: Structure du Kaolinite

## 2.2. Illite

Le feuillet élémentaire est 2/1. Dans les couches tétraédriques un cation  $\text{Si}^{4+}$  sur quatre est remplacé par un cation  $\text{Al}^{3+}$ . Le déficit de charge qui en résulte est compensé par des ions potassiums  $\text{K}^+$  anhydres situés entre les feuillets. Le potassium situé entre les feuillets compense les charges internes et bloque toute hydratation et expansion foliaire .

La **particule primaire** d'illite comporte une dizaine de feuillets qui lui donne une largeur de  $0,3 \mu\text{m}$  et une épaisseur de  $10 \text{ nm}$  [ 2].

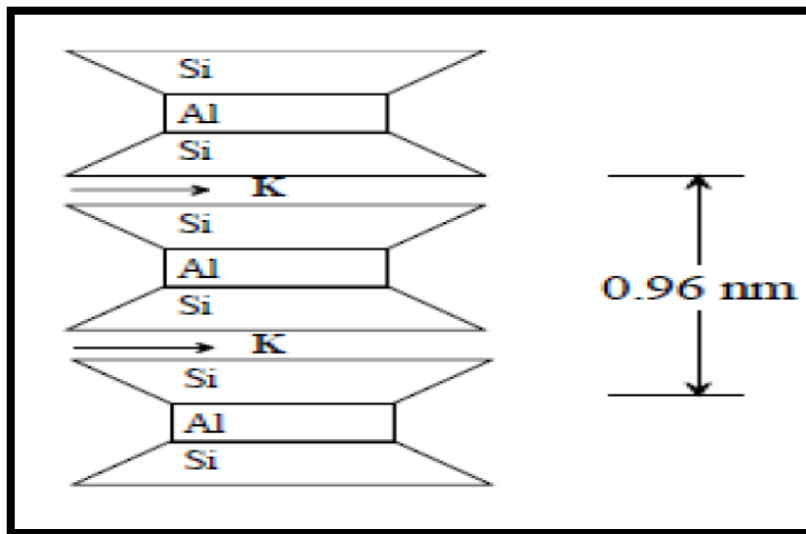
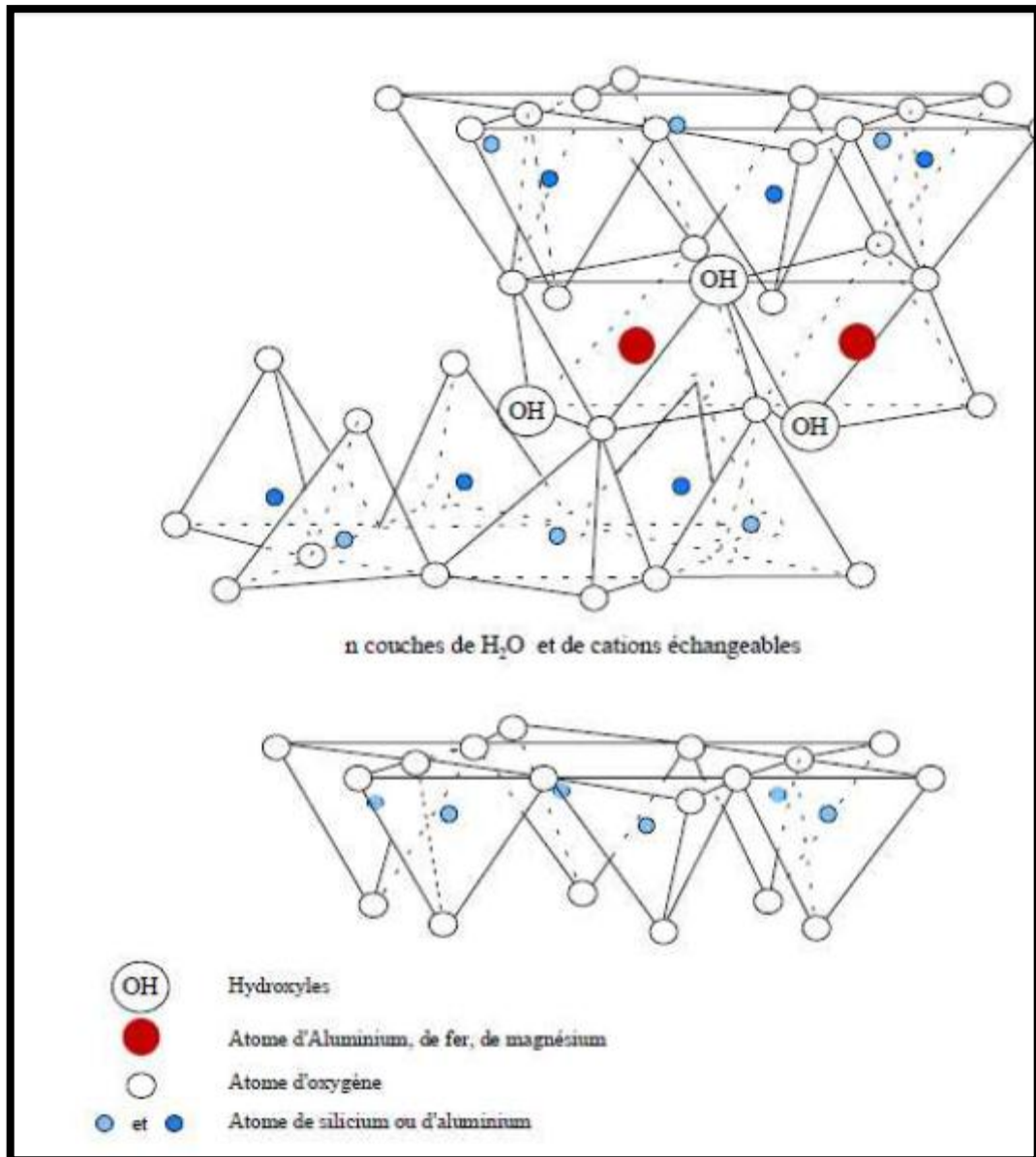


Figure.2 :Structure de l'illite

## Montmorillonite

C'est une argile de type (2:1) et de structure  $(\text{M}(\text{Al}_{1,67} \text{Mg}_{0,33}\text{OH}_2)\text{Si}_4\text{O}_{10})$  avec «M = Na, K ou Ca », elle se caractérise par d'importants phénomènes de dilatations et de substitutions isomorphes et est très répandue dans les sols [1].



**Figure. 3. Structure de la montmorillonite**

Pour la montmorillonite, le déficit de charge interne aux feuillets est provoqué par des substitutions de cations  $Al^{+3}$  en couche octaédrique par des cations  $Mg^{+2}$ . Ce déficit de charge qui en résulte est compensé par des cations hydratés échangeables localisés entre les feuillets. L'épaisseur des feuillets dépendra de l'état d'hydratation. Le nombre de feuillets dépend des paramètres minéralogiques, la nature des cations échangeables et la concentration en sels de la solution. L'unité morphologique est un assemblage bord à bord de particules primaires qui constituent des rubans plus ou moins chiffonnés. Le mécanisme de l'hydratation est dominé dans les montmorillonites par la porosité inter agrégats et la porosité interparticulaire [ 2].

## Smectites

Les smectites sont des phases pures ("minéraux argileux") couramment rencontrées dans les matériaux argileux . La composante minérale prédominante de la bentonite est la smectite qui est responsable des propriétés physiques et chimiques uniques[3].

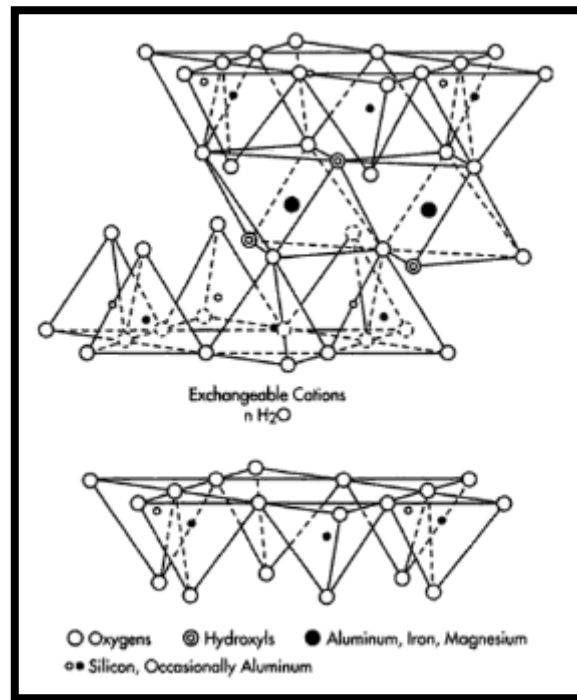


Figure .4 : Structure de la Smectites

## La bentonite

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (caractère, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électropositifs,...).

Les caractéristiques physico-chimiques, les propriétés clarifiantes de bentonites d'origines diverses firent l'objet de nombreuses études. En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [4].

## Propriétés des argileux

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules. Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surfaces des particules sont neutralisées par des ions. Ce phénomène est réversible : les particules retrouvent l'état dispersé lorsque les ions sont éliminés par rinçage. Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement. Elles constituent ainsi une réserve d'eau [5].

**Tableau 1:** Surface spécifique et C.E.C de quelques minéraux argileux [5]

| Minéral     | Surface interne<br>(m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) | Surface externe<br>(m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) | Surface totale<br>(m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) | C.E.C<br>(m éq /100g) |
|-------------|---|---|--|-----------------------|
| Kaolinite   | 0   | 10-30   | 10-30  | 5-15                  |
| Illite      | 20-55   | 80-120  | 100-175  | 10-40                 |
| Smectites   | 600-700   | 80  | 700-800  | 80-150                |
| Vermiculite | 700   | 40-70   | 760  | 100-150               |
| Chlorite    | -   | 100-175   | 100-175  | 10-40                 |

## **Référence**

[1] L .Scrano., Transformations photochimiques des diphényléthers en phase liquide et sur support solides. Doctorat Européen (chimie industrielle),1997.

[2]C. Plumelle, Chapitre 6 (version 28/10/02) ,CNAM Paris –GEOTECHIQUE.

[3] J. E. Kogel, N. C.Trivedi, J. M.Barker,S. T.Krukowski, Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses, Society for Mining,Matallurgy and Exploration,2006 ,361.

[4] C .Abdelouahab., H. A. Amar., Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires, Revue. Int. Sci de l'Eau, 1987, vol 3, 33-40.

[5] R, Morel.: Les sols cultivés. Edit Lavoisier, Paris, 1996.

# **ANNEXE 2**

## Réaction de Biginelli : Analyses de

### Résonance Magnétique Nucléaire

Les spectres de résonance magnétique nucléaire RMN-<sup>1</sup>H et RMN-<sup>13</sup>C ont été réalisés à température ambiante sur un appareil Bruker Advance 300 MHz. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au Tétraméthylsilane (TMS), Ils sont exprimés en parties par millions (ppm). Les constantes de couplage, notées *J*, sont exprimées en Hz

Pour l'interprétation des spectres, nous avons utilisé les abréviations suivantes :

-*s* : singulet    -*q* : quadriplet

-*d* : doublet    -*m* : multiplet

-*t* : triplet

### Points de fusion

Les points de fusion ont été identifiés sur un banc Kofler.

### Analyse RMN dihydropyrimidinones DHPM :

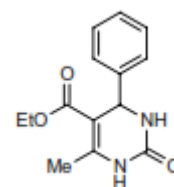
#### 5-(Ethoxycarbonyl)-6-méthyl-4-phényl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one

**Rdt** = 78% (20% de Zéolite Y-Cu<sup>2+</sup>)

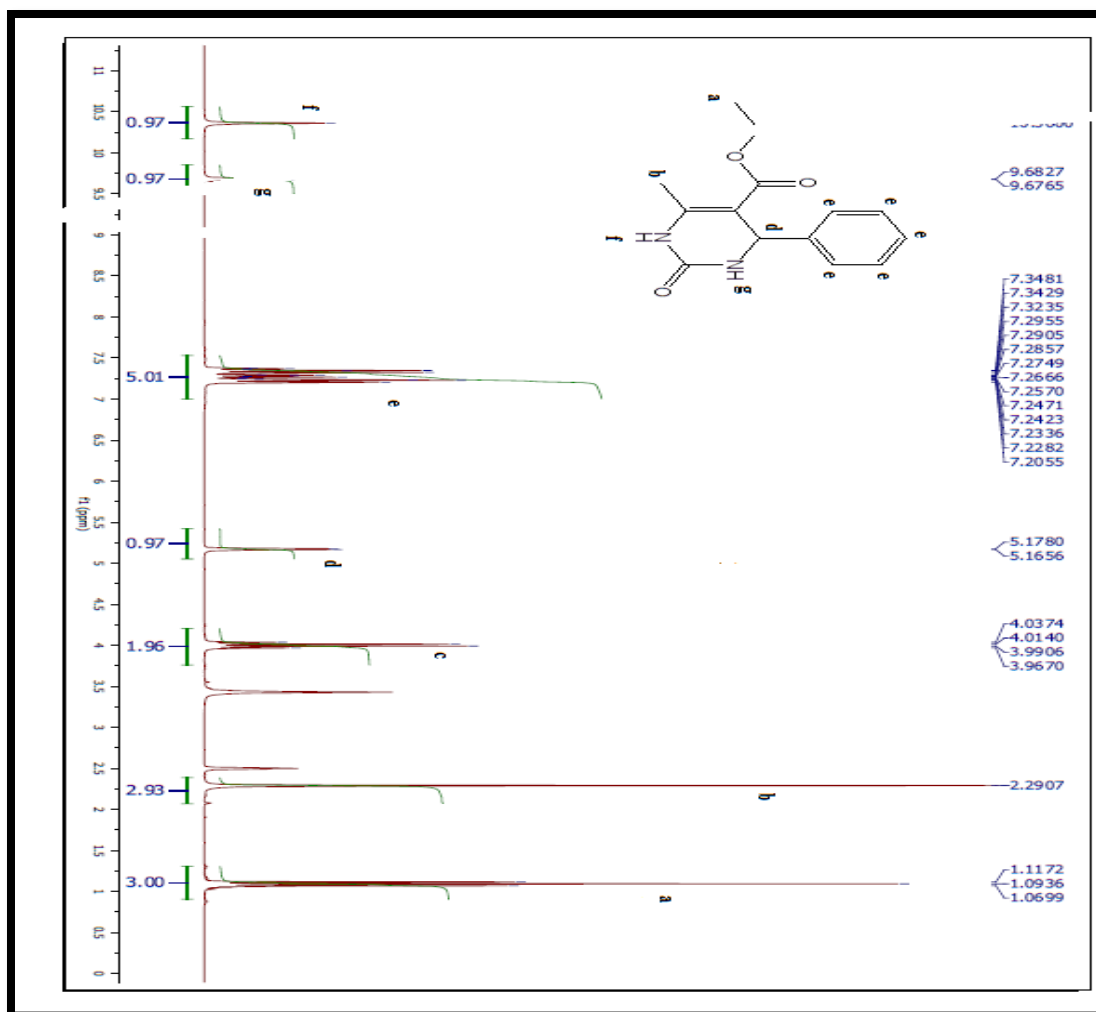
**T<sub>fus</sub>** = 205-207 °C

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, DMSO-*d*6)** δ (ppm) 9.05 (s, 1H, NH), 7.95 (d, 1H, <sup>3</sup>*J* = 3Hz, NH); 7.35-7.23 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.18 (d, 1H, <sup>3</sup>*J* = 3.6, CH-NH), 3.98 (q, 2H, <sup>3</sup>*J* = 7.08, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 2.25 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.08 (t, 3H, <sup>3</sup>*J* = 7.08, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, DMSO-*d*6)** δ<sub>C</sub> (ppm) 165.8, 152.6, 148.65, 145.4, 128.8, 127.6, 126.7, 99.96, 59.6, 54.4, 18.2, 14.5



Ces analyses comparent favorablement avec ceux cités dans la littérature [1]



**Figure1 :Spectre RMN du dihydropyrimidinones DHPM**

### Référence

M. Yarım, S. Sarac , M. Ertan , O . (Sarnic,) Batu , K. Erol, Synthesis, structural elucidation and pharmacological properties of some 5-acetyl-3,4-dihydro-6-methyl-4-(substituted phenyl)-2(1H)-pyrimidinones, :Il Farmaco, 1999 ,54 ,359–363

## Résumé

La zéolite Y (avec une structure microporeuse) a été synthétisée avec succès par un traitement hydrothermal utilisant une source naturelle (Metakaolin comme source d'aluminium) et une source synthétique (aluminat de sodium). Les sources de silice utilisées étaient : Ludox, Silica gel et Zéosil. Le métakaolin est obtenu par traitement thermique du kaolin algérien. La zéolite Y préparée a été soumise à des échanges cationiques avec divers cations tels que le  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  et utilisée pour l'adsorption de  $\text{CO}_2$  à  $0^\circ \text{C}$ .

Les caractéristiques structurales de la zéolite Y ont été déterminées utilisant les méthodes physico-chimiques suivantes: diffraction des rayons X (XRD), sorption d'azote à 77 K, spectroscopie infrarouge (FTIR) et la microscopie électronique à balayage MEB).

L'adsorption de  $\text{CO}_2$  à  $0^\circ \text{C}$  a été réalisée à l'aide d'une méthode volumétrique. Les isothermes d'adsorption de  $\text{CO}_2$  ont montré des courbes concaves non linéaires et une capacité d'adsorption élevée pour le  $\text{CO}_2$  pour les M-Zéolithes Y. La capacité d'adsorption du  $\text{CO}_2$  a augmenté dans l'ordre suivant :  $\text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Na}^+$ . Les isothermes expérimentaux de l'adsorption du  $\text{CO}_2$  ont été mieux décrits par le modèle de Langmuir donnant une quantité maximale adsorbée  $q_m = 77,57 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour Na-Y, sous les conditions normales de température et de pression.

La zéolithe Y qui a subi des réactions d'échange avec des ions métalliques a été utilisée dans la réaction Biginelli comme catalyseur et a montré pour la première fois que le catalyseur Cu-NaY donne les meilleurs rendements possibles (78%), lorsque 20% du catalyseur est ajouté au mélange réactionnel dans un milieu éthanol et le mélange est laissé réagir pendant 12 heures. La zéolithe NaY présente une bonne activité, en raison de l'acidité élevée de la zéolithe.

## Abstract

The zeolite Y (with a microporous structure) was successfully synthesized by hydrothermal treatment using a natural source (Metakaolin as a source of aluminum) and a synthetic source (sodium aluminate). The silica sources used were: Ludox, Silica gel and zeosil. The metakaolin was obtained by thermal treatment of the Algerian kaolin. The prepared zeolite Y was subjected to cation exchanges with various cations such as  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  and used for the adsorption of  $\text{CO}_2$  at  $0^\circ\text{C}$ .

The structural characteristics of the Y zeolite were determined using the following physico-chemical methods: X-ray diffraction (XRD), nitrogen sorption at 77 K, infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The adsorption of  $\text{CO}_2$  at  $0^\circ\text{C}$  was carried out using a volumetric method. The  $\text{CO}_2$  adsorption isotherms showed non-linear concave curves and a high adsorption capacity for  $\text{CO}_2$  for the M-Zeolites. The adsorption capacity of  $\text{CO}_2$  increased in the following order:  $\text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Na}^+$ . The experimental isotherms of  $\text{CO}_2$  adsorption were better described by the Langmuir model giving a maximum adsorbed quantity  $q_m = 77.57 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  at STP for Na-Y.

The Y zeolite which had undergone exchange reactions with metallic ions was used in the Biginelli reaction as a catalyst and showed for the first time that the Cu-NaY catalyst gives the best possible yields (78%), when 20% (w / w) of the catalyst is added to the reaction mixture in ethanol medium and the mixture is left to react for 12 hours. The NaY zeolite exhibits good activity, due to the high acidity of the zeolite.

## **Contribution scientifique**

# CO<sub>2</sub> adsorption properties of ion-exchanged zeolite Y prepared from natural clays

Nadjiba Djeflal<sup>1,2</sup>, Mohammed Benbouzid<sup>1</sup>, Bouhadjar Boukoussa<sup>2,3,\*</sup>, Housseyn Sekkiou<sup>2</sup>,  
Abdelkader Bengueddach<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire des Sciences Analytiques Matériaux et Environnement, Université Larbi Ben  
M'Hidi Oum El Bouaghi

<sup>2</sup> Laboratoire de Chimie des Matériaux L.C.M, Université d'Oran1 Ahmed BenBella, BP  
1524 El-Mnaouer, 31000 Oran, Algeria

<sup>3</sup> Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf, Faculté de Chimie,  
Département de génie des Matériaux, BP 1505, Oran El-Mnaouer, Algeria

Address correspondence to E-mail: bbouhdjer@yahoo.fr

## Abstract:

Ordered microporous Y zeolite was successfully synthesized by hydrothermal treatment using metakaolin and Ludox (40% SiO<sub>2</sub>) as an aluminum and silica source respectively. The metakaolin was obtained by thermal treatment of Algerian kaolin. The obtained Y zeolite was exchanged by different cations such as Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> and used for the CO<sub>2</sub> adsorption at 0°C. The structural features of the materials were determined by various physico-chemical techniques such as X-ray diffraction (XRD), nitrogen sorption at 77 K, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electronic microscopy (SEM). The CO<sub>2</sub> adsorption at 0 °C was carried using a volumetric method. The adsorption isotherms of CO<sub>2</sub> exhibit nonlinear concave curves and showed a high adsorption capacity for CO<sub>2</sub> from the M-Y zeolites. The equilibrium CO<sub>2</sub> adsorption capacity increase in the following order of Cu<sup>2+</sup> < Ni<sup>2+</sup> < Ca<sup>2+</sup> < Na<sup>+</sup>. The experimental isotherm data of the CO<sub>2</sub> adsorption was best described by the Langmuir model giving a maximum adsorbed amount  $q_m = 77.57 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  STP for Na-Y zeolite.

**Keywords:** Kaolin, Zeolite Na-Y, ionic exchange, CO<sub>2</sub> adsorption, isotherm models.

## 1. Introduction

To date several scientific researches have been oriented towards the development of low cost treatment processes in order to protect the environment using natural materials such as zeolites and clay minerals. The zeolites are natural and synthetic crystalline materials, characterized by interesting properties such as high regular and open microporous structure formed from a three-dimensional network of  $\text{SiO}_4$  and  $\text{AlO}_4$  tetrahedra [1]. Their general chemical formula is:  $(\text{M}_{2/n} \text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O})$ , x is generally equal to or greater than two, since tetrahedral  $\text{AlO}_4$  is joined only to tetrahedral  $\text{SiO}_4$ , and n is the valency of the cation [2].

Zeolite Y is a highly versatile microporous material which corresponds to the faujasite (Fau) family, this zeolite is characterized by a high acidity and a 7.4 Å three-dimensional pore structure making it a useful catalyst, ion exchanger and excellent adsorbent [3]. Generally, the preparation of faujasite zeolites requires a hydrothermal treatment using solutions of sodium aluminate and different silica sources such as tetramethyl ammonium silicate (TMAS), colloidal silica suspension (CSS), tetraethyl-orthosilicate (TEOS), tetraethoxysilane and sodium silicate [4-6]. The Fau zeolites crystallize in the cubic space group  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ , with a lattice constant ranging from 24.2-25.1 Å, depending on the framework Si/Al concentration, types and concentration of the cation, and state of hydration. The zeolite NaY can be visualized as being formed from 24-tetrahedra cuboctahedral units (sodalite cages), joined through hexagonal prisms (double 6-rings) [7].

Kaolin is one of the most versatile industrial minerals and also used extensively for many applications. The principal mineral in kaolin is kaolinite which has a chemical formula  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , the structure consists of a single silica tetrahedral sheet and a single alumina octahedral sheet combined to form the kaolin unit layer. Any substitution of Al or Si atoms results to disorder of kaolinite structure [8].

1  
2  
3 Due to their preparation cost, several studies have been achieved in the last few years using  
4 natural sources [3], such as the use of rice husk ash as a silica source for preparation of Fau Y  
5 zeolite. Ayele. L et al (2015) have been synthesized zeolite A using natural Ethiopian kaolin,  
6 where metakaolinization has been achieved by thermal treatment of kaolin in air at 600°C for  
7 three hours [9]. Ismael al (2010) have been synthesized X zeolite with kaolin calcined for  
8 three hours in air at 600°C [10]. Khatamian al (2009) have been synthesized ZSM-5 zeolite by  
9 kaolin Iranian kaolin under thermal treatment at 600°C [11]. Covarrubias et al (2006) have  
10 been demonstrated that the use of kaolin leads to the formation of a mixture of X and A  
11 zeolites in a short reaction time [12].  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23

24 The zeolite Y has a high activity in catalysis and is a good adsorbent due to due to their higher  
25 acidity and capacities of taking up ions from a solution and release an equivalent of other ions  
26 into solution. The ability to exchange ions in materials is due to the proprieties of their  
27 structure. The exchanger is the matrix which has a positive excess charge, this excess charge  
28 is confined to specific locations in the solid structure. The charge of the matrix is  
29 compensated by the counter ions which can move within the free space of the matrix and can  
30 be replaced by other ions or equal charge sign [13].  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40

41 Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) is regarded as a major cause of global warming and climate change,  
42 through the so-called greenhouse effect. Many studies were done on the elimination of CO<sub>2</sub>  
43 by adsorption [14]. CO<sub>2</sub> has a soft acidic nature, which indicates that the presence of strong  
44 basic functional groups can enhance the CO<sub>2</sub> adsorption capacity [15]. Zhang et al (2014)  
45 have been studied the adsorption of CO<sub>2</sub> onto both zeolites Na-X and Na-Y, they observed  
46 that Na-X has higher affinity compared to Na-Y zeolite for gas adsorption, nevertheless Na-Y  
47 seems to have higher maximum adsorption capacity [16]. This observation was explained by  
48 the fact that at high pressure, when molecules are packed in the cage, the capacity is governed  
49 by the available volume for packing the adsorbate molecules [17].  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

By reviewing the literature, we find that no adsorption study has been published on Y zeolite prepared from Algerian kaolin and exchanged with  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Na}^+$  ions. In our studies we report for the first time the synthesis of zeolites Y using Algerian kaolin located in Djebel Debbagh, Guelma in Algeria, which has been used in many applications [18]. The Algerian kaolin was used as an aluminum source with different additional silica source. The obtained zeolite was modified by ionic exchange using different metal nitrate and used for  $\text{CO}_2$  adsorption. The nature of the adsorption interaction is discussed using different models isotherm equations such as Langmuir, Freundlich and Sips.

## 2. Experimental

### 2.1 Reagents

The kaolin used was obtained from the Djebel Debbagh, Guelma in eastern Algeria. The products used in this study are: Ludox (40 wt.%  $\text{SiO}_2$ , Fluka), sodium hydroxide pellets (PROLABO, 98%), sodium aluminate (Carlo-Erba: 54%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 41%  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 5%  $\text{H}_2\text{O}$ ) and sodium carbonate (Fluka).

### 2.2 Kaolin treatment:

The thermal treatment of Kaolin is very important to remove any impurities, such as quartz [19,20] and to make it a more reactive clay for the synthesis of zeolite, the first step is the hydrothermal treatment of kaolin (see the kaolin composition in Table 1) at 600 °C for 3 h, the second step consists to the mixture of obtained solid with approximately 50% Wt of sodium carbonate, and heated at 800°C for two hours. The product obtained named the metakaolin.

**Table 1.** Chemical composition of Algerian kaolin

| $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{CaO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{SO}_3$ | $\text{Cl}$ |
|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------|--------------|----------------------|-----------------------|---------------|-------------|
| 52.00          | 44.69                   | 0.00                    | 2.96         | 0.01         | 0.00                 | 0.2                   | 0             | 0.020       |

### 2.3 Synthesis of Zeolite NaY using Kaolin as Aluminium Source

For the preparation of the NaY zeolite, the treated kaolin, the metakaolin, and sodium aluminate have been used as aluminum source and LUDOX as the silica source. The metakaolin was dissolved in sodium hydroxide, then a given amount of the silica source was added slowly with stirring in order to obtain a hydrogel with the molar composition: 4.01 Na<sub>2</sub>O:1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 9.37 SiO<sub>2</sub>:156 H<sub>2</sub>O [21]. The obtained hydrogel was stirred for 24 hours at room temperature before the hydrothermal treatment, then the hydrogel was put into a teflon-lined stainless steel autoclave and hydrothermally treated for four days at 75 °C. The solid product was filtered, washed with deionized water until a pH of around 10 was reached, then dried at 80°C for 24 hours. The same procedure was followed when using sodium aluminate instead of the metakaolin.

### 2.4 Synthesis of metal-exchanged zeolite-Y

The ionic exchange was carried out at room temperature by stirring 2g of Y zeolite in 100 ml of aqueous solution containing 0.1mol.L<sup>-1</sup> of the metal nitrate for 24 hours. The obtained product was washed until free of nitrate and dried overnight at 80°C.

### 2.5 Characterization

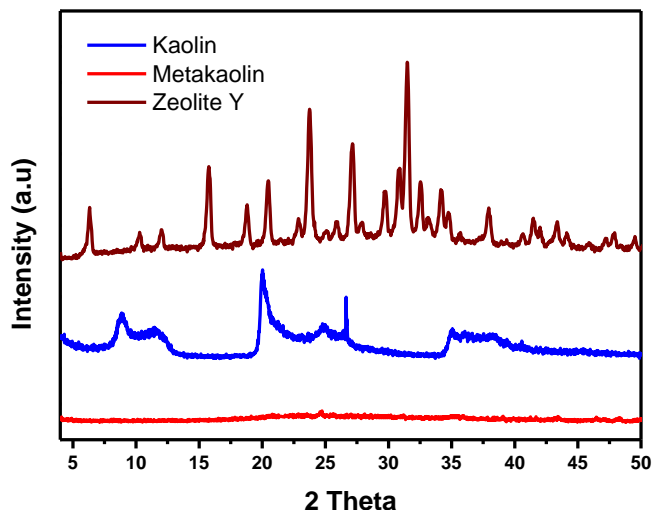
Nitrogen adsorption was performed at -196°C in a Micromeritics ASAP 2010 volumetric instrument. The samples were outgassed at 80°C prior to the adsorption measurement until a 3.10<sup>-3</sup> Torr static vacuum was reached. The surface area was calculated by the Brunauer–Emmet–Teller (BET) method. Powder X-ray diffraction (XRD) patterns were collected at room temperature on a Bruker AXS D-8 diffractometer with Cu K $\alpha$  radiation. Fourier transform infrared (FT-IR) was performed on a Bruker Alpha ATR Mode spectrometer and the scanning electronic microscopy (SEM) micrographs were recorded on a Hitachi S4500 microscope.

### 2.6 CO<sub>2</sub> adsorption

Adsorption isotherms of CO<sub>2</sub> were measured on the same ASAP 2020 (Micromeritics) apparatus at 0 °C using 300 mg of the sorbent. First the sorbent was outgassed in vacuum at 250 °C for 6 h in order to remove any adsorbed impurities and the adsorption was carried out using highly pure CO<sub>2</sub> (99.999%) in a pressure range of 5-760 mm Hg.

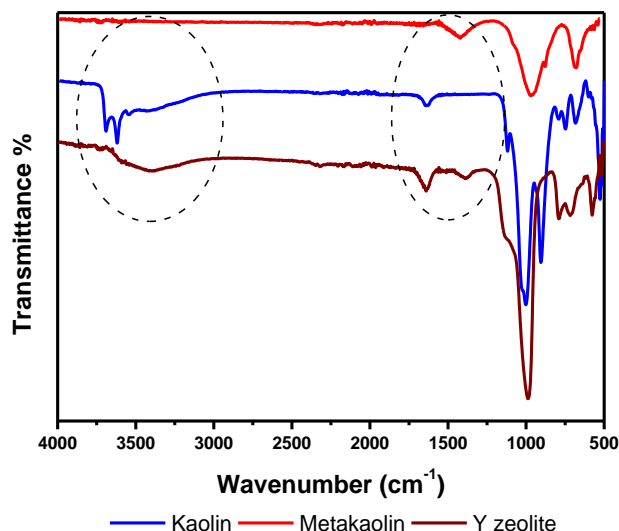
### 3. Result and discussion

The XRD patterns of the natural kaolin, metakaolin and Y zeolite are given in Fig.1. It is clearly indicated the presence of kaolinite and quartz as the crystalline phases in the natural kaolin, after thermal treatment at 800°C they disappear giving the formation of metakaolin, which is characterized by an amorphous phase. These results are consistent with the literature that shows the transformation of kaolin into an active metakaolin phase can be easily obtained by calcination treatment [22]. Fig.1 also shows the XRD patterns of Y zeolite obtained by silicate Ludox after four days aging at 75 °C, this figure clearly indicate the presence of three characteristic peaks of Y zeolite at 6.5, 15.8 and 23.7° which corresponds to the reflections (111), (331) and (533) respectively. This material exhibit diffraction pattern similar to the diffractogram of crystalline aluminosilicate Zeolite Y: (Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>.5O<sub>13</sub>·xH<sub>2</sub>O, PDF card-430168).



**Figure 1** XRD patterns of natural kaolin, metakaolin and Zeolite Y.

We have used the FTIR infrared spectroscopy for more information on the structural properties of the kaolin, Metakaolin and zeolite Y as shown in Figure 2. It is clearly indicated that the FTIR spectra are different due to the several thermal and chemical modifications of the obtained materials. The kaolin exhibits the following vibrations;  $3800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  corresponding to the stretching and bending vibrations of Si–OH, and also for adsorbed water molecules. The bands of vibration at  $500\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  are characteristics of the aluminosilicate structure units [23], at  $1001\text{ cm}^{-1}$  a typical Si–O elongation vibrations is observed. The band at  $919\text{ cm}^{-1}$  is attributed to the deformation vibrations of hydroxyl groups Al–O–H and the band at  $617.748\text{ cm}^{-1}$  corresponds to the vibrations of Si–O–Al bonds. The metakaolin has different bands of vibrations compared to those of kaolin. It is clearly observed that the vibration bands of Si–OH and the adsorbed water molecules are nonexistent due to the aggressive heat treatment induce a deformation of the silica tetrahedra, which explains a shift of Si–O elongation vibration from  $1001$  to  $919\text{ cm}^{-1}$  [24], whereas the transformation of metakaolin to zeolite Y led to change of band around  $3000\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$  and  $900\text{--}1130\text{ cm}^{-1}$ , which correspond to Si–OH, water adsorbed, asymmetric stretching vibration of Si–O–Al in tetrahedra or alumino- and silico-oxygen bridges respectively.



**Figure 2** FTIR spectra of kaolin, metakaolin and Zeolite Y

The nitrogen adsorption/desorption isotherm for the zeolites Na-Y obtained by sodium aluminate or kaolin are represented in Fig.3. The surface area, micropore volume and pore diameter are given in table 2.

**Table 2** .Textural properties of Na-Y zeolite obtained from sodium aluminate or kaolin

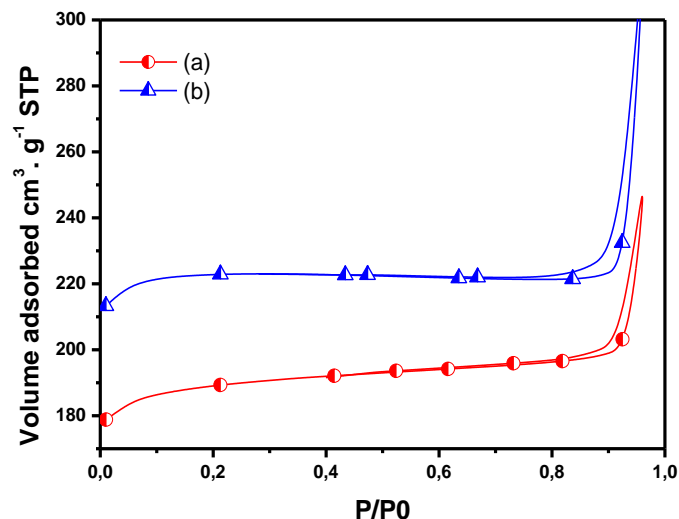
| Samples           | $S_{BET}$<br>( $m^2/g$ ) | $V_{micro}$<br>( $cm^3/g$ ) | $S_{micro}$<br>( $m^2/g$ ) | $S_{Ext}$<br>( $m^2/g$ ) |
|-------------------|--------------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------------|
| Na-Y <sup>a</sup> | 696                      | 0.30                        | 632                        | 64                       |
| Na-Y <sup>b</sup> | 626                      | 0.26                        | 577                        | 49                       |
| Na-Y <sup>c</sup> | 648                      | 0.28                        | 604                        | 44                       |

<sup>a</sup> Zeolite Y obtained from sodium aluminate

<sup>b</sup> Zeolite Y obtained from kaolin

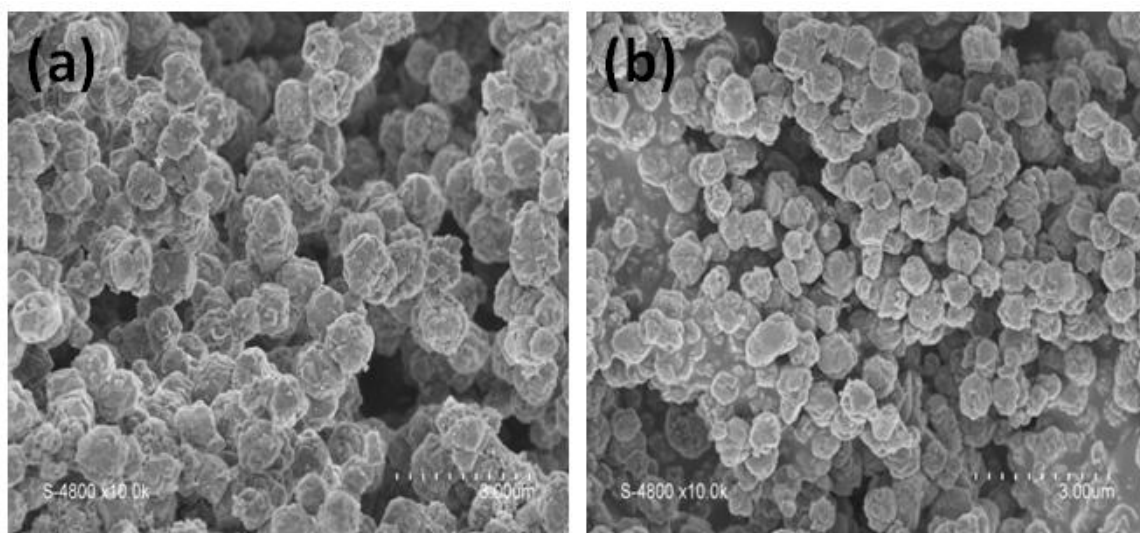
<sup>c</sup> [25] pure commercial Zeolite Y

The zeolite Na-Y obtained by sodium aluminate or by Algerian kaolin has a BET micropore area of 632, 577  $m^2.g^{-1}$  respectively may be due to the different degree of crystallization. The surface area of zeolite synthesized with kaolin is lower compared to that obtained by sodium aluminate, this change is potentially due to the blockage of zeolite pores by the non-reacted material or that zeolite crystals are surrounded by a matrix of unconverted kaolin [11].



**Figure 3** Nitrogen adsorption/desorption isotherms for Zeolite Na-Y obtained by, (a) sodium aluminate, (b) metakaolin.

For more information on the morphology of the Y zeolite obtained by sodium aluminate and kaolin, we used scanning electronic microscopy (SEM) as shown in figure 4. The representative micrographs indicates that the zeolite Na-Y have uniform size with crystalline features, fused together forming agglomerate particles around 0.3-0.6  $\mu\text{m}$ .

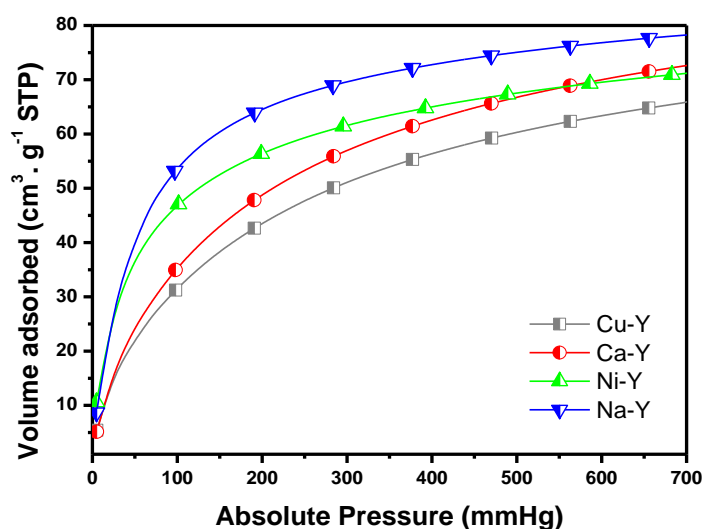


**Figure 4** SEM images of zeolite NaY obtained by: (a) sodium aluminate, (b) metakaolin.

The results obtained by the scanning electronic microscopy confirm the results obtained by the X-ray analysis of FAU zeolite and are very similar to those reported in literature [26]. The observed crystallites forms are typical of Faujasite cubic structure. The crystals have a single phase with regular geometric shapes and well defined. The results indicate that raw material sources affects the structure of the obtained product which has been confirmed by literature [27], when they utilized different sources of silica to synthesize X zeolites [27] .

#### 4. CO<sub>2</sub> adsorption

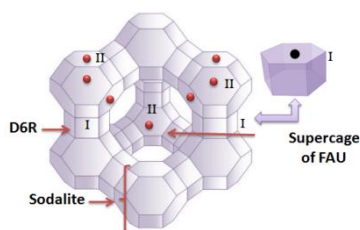
First the sorbent was outgassed in vacuum at 250 °C for 6 h in order to remove any adsorbed impurities, then the adsorption was carried out using highly pure CO<sub>2</sub> (99.999%) in a pressure range from 5-760 mmHg. Maximum amount of adsorbed CO<sub>2</sub> ( $q_m$ ) was determined by Langmuir equation.



**Figure 5** CO<sub>2</sub> adsorption isotherms at 0°C of various ion-exchanged zeolite Y.

Figure 5 shows the CO<sub>2</sub> adsorption isotherms obtained at 0°C using zeolite Y exchanged by different metals, the adsorption isotherms of CO<sub>2</sub> exhibit nonlinear concave curves, which are typical for strong interactions between CO<sub>2</sub> and the cations [27]. The equilibrium adsorption capacity for CO<sub>2</sub> increased in the order of Cu<sup>2+</sup> < Ni<sup>2+</sup> < Ca<sup>2+</sup> < Na<sup>+</sup>. all exchanged materials have higher affinity and a good adsorption capacity for CO<sub>2</sub> molecules. This adsorption

1  
2  
3 efficiency is strongly related to the nature of accessible sites for CO<sub>2</sub>, the supercage can easily  
4 attracts the CO<sub>2</sub> molecules (see scheme1), while the sodalite cages and hexagonal prisms are  
5 characterized by size of 2.2 Å which are inaccessible for CO<sub>2</sub> molecules with diameter of 3.3  
6 Å [28-30]. According to the figure 5, it is clearly indicated that the exchange by different  
7 cations causes a change in the adsorption of CO<sub>2</sub>. This behavior is strongly due to the  
8 exchanged cations which causes a change on the amount of negative charge of oxygen atoms  
9 in the framework.  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19



20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28 **Scheme1** illustration of Y zeolite framework  
29

### 30 31 4.1. Adsorption isotherms

32 Adsorption isotherms are important for research into an adsorption process [18] numerous  
33 isotherm equations have been reported, as Freundlich and Langmuir isotherms  
34  
35

#### 36 37 4.1.1. Langmuir equation

38 The Langmuir model is based on the assumption of stronger adsorption energy for the first  
39 layer of adsorbed molecules, with a higher pressure being required for further adsorbed layers  
40 [29]. The linearization of the Langmuir equation makes it possible to determine the  
41 parameters of this model such as  $q_m$  and  $K_L$ , this model is given by the following equation  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49

50 [31]:

$$51 \frac{1}{q} = \frac{1}{q_m K_L P} + \frac{1}{q_m}$$

52  
53 P: Pression of CO<sub>2</sub> in the adsorbed phase

54  
55  $q_m$ : the maximum adsorbed amount

56  
57  
58  
59  
60  $K_L$ : the adsorption constant

This equation may be written in the following form:

$$y = \ln \frac{p[1 - \Theta]}{\Theta} = -\ln k + \frac{zw}{RT} \frac{n}{n(m)}$$

If this equation is satisfied, coordinates we obtain  $y = f(\Theta)$  straight.

When we plot  $1/q$  as a function of  $1/P$ , one can obtain a straight line with a slope  $1/q_m K_L$ .

#### 4.1.2. Freundlich equation

This is used to describe the adsorption characteristics for the heterogeneous surface [32]

Freundlich model is represented by the following relationship [33].

$$q = KP^{1/n} \quad \text{it is also written as} \quad \log q = \log K + \frac{\log P}{n}$$

#### 4.1.3. SIPS model:

This model is a combination of the Langmuir and Freundlich isotherms applies to localized adsorption without adsorbent-adsorbate interaction, has the equation:

$$\Theta = \frac{AP^c}{(1 + AP^c)}$$

With A and C: constant.

P: equilibrium pressure,

$\Theta$ : recovery rate.

The difference with the Langmuir model is that in this model, there is no question of an interaction adsorbate-adsorbate center of type 1: 1.

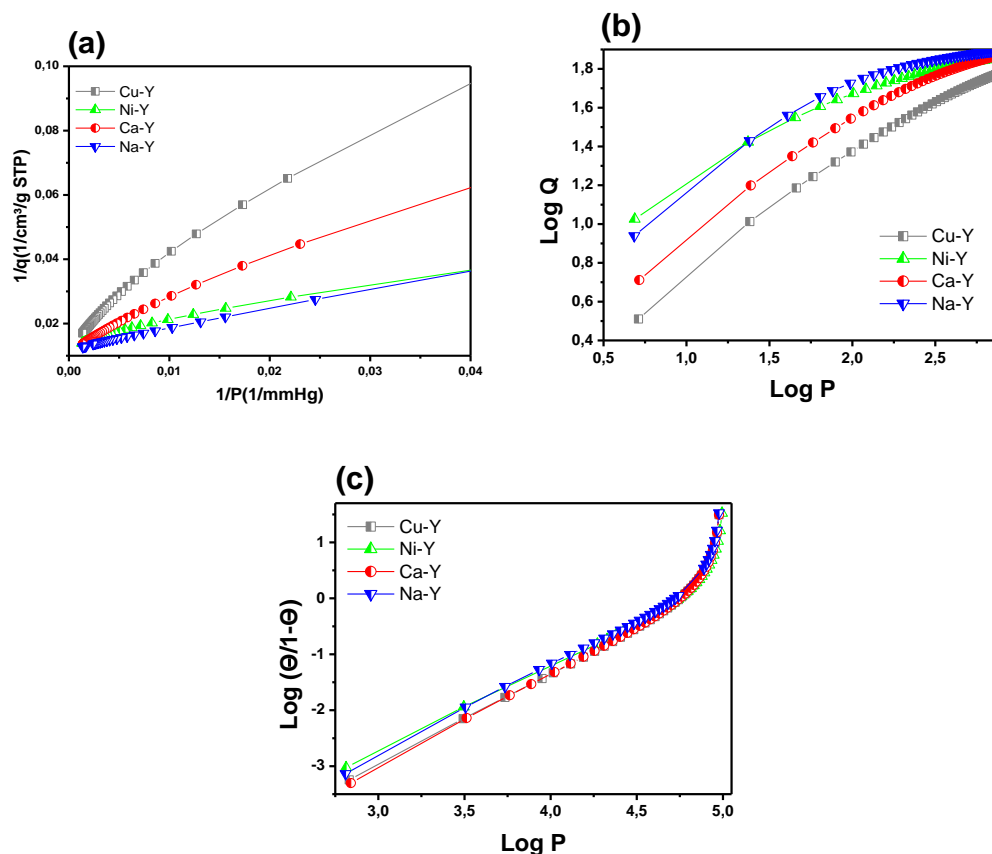
In the low pressure area, this equation reduces to that of the Freundlich. if sips equation is verified, one must get in contact

$$\log \left( \frac{\Theta}{1 - \Theta} \right) = f(\log P)$$

Straight, knowing that the linearization of this model results in an equation:

$$\log \left( \frac{\Theta}{1 - \Theta} \right) = \log A + c \log P$$

For different isotherms, curves,  $\log \left( \frac{\Theta}{1 - \Theta} \right) = f(\log P)$



**Figure 6.** CO<sub>2</sub> adsorption isotherms, (a) Langmuir models, (b) Freundlich models and (c) SIPS models.

**Table 3.** Langmuir, Freundlich and SIPS models for adsorption of CO<sub>2</sub> on exchanged zeolites

| Samples     | Langmuir   |       |       | Freundlich |      |         | SIPS        |       |       |
|-------------|--|-------|-------|------------|------|---------|-------------|-------|-------|
|             | $q_m(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ STP})$ | $K_L$ | $R^2$ | $n$        | $K$  | $R^2$   | $A$         | $c$   | $R^2$ |
| <b>Cu-Y</b> | 51.17  | 0.012 | 0.994 | 1.85       | 1.30 | 0.99153 | 9.04919E-05 | 1.991 | 0.964 |
| <b>Ni-Y</b> | 66.75  | 0.037 | 0.990 | 3.16       | 2.68 | 0.96166 | 0.000171477 | 1.862 | 0.950 |
| <b>Ca-Y</b> | 67.56  | 0.015 | 0.994 | 2.08       | 1.71 | 0.98145 | 8.20493E-05 | 2.013 | 0.966 |
| <b>Na-Y</b> | 77.57  | 0.025 | 0.998 | 2.87       | 2.60 | 0.93605 | 0.000134456 | 1.931 | 0.964 |

As shown in figure 6.b and table 3, it is clearly indicated that Freundlich isotherms have  $n$  higher than 1 for all obtained materials which implies that heterogeneity of sites is lower. In addition [34], by plotting  $\log(q)$  as a function of  $\log(P)$ , one can get a straight a line with a slope  $1/n$  that intercepts  $\log(P)$  axis at  $\log(K)$ . The values of  $1/n < 1$  in Freundlich isotherm reflected that carbon dioxide molecules are favorably adsorbed on the zeolite Y. as shown in table 3 and figure 6.a, the obtained results for Langmuir model describes correctly the

1  
2  
3 adsorption isotherms of CO<sub>2</sub> on zeolite Y at 0°C with a correlation coefficient R<sup>2</sup> between  
4  
5 0.99402 and 0.99464 which confirm the surface homogeneity of Y zeolite. By plotting  
6  
7  $\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)$  as a function of log(P) figure 6.a-b, The Langmuir and Freundlich equation seems  
8  
9 slightly better than the Sips model. By plotting  $\log\frac{p(1-\theta)}{\theta}$  as a function of  $\theta$  (figure 6.c), and  
10  
11 according to the Regression coefficient ( $0.950 \leq R^2 \leq 0.966$ ) which is different compared to  
12  
13 the langmuir model, we find that the latter model is the best way to describe the mechanism of  
14  
15 CO<sub>2</sub> adsorption using Y zeolite as adsorbent.  
16  
17  
18  
19  
20  
21

#### 22 **4. Conclusion**

23  
24  
25 The NaY zeolite were successfully prepared from Algerian kaolin as silica and aluminum  
26  
27 source and used for CO<sub>2</sub> adsorption, the characterization by nitrogen sorption shows higher  
28  
29 microporous surface (577 m<sup>2</sup>/g ) is obtained. The exchanged NaY zeolite by different cations  
30  
31 affects their CO<sub>2</sub> adsorption properties, the CO<sub>2</sub> adsorption capacity increase in the following  
32  
33 order Cu<sup>2+</sup> < Ni<sup>2+</sup> < Ca<sup>2+</sup> < Na<sup>+</sup>. The experimental results were analyzed using the adsorption  
34  
35 isotherm models of Langmuir, Freundlich, Hill-de Boer and Sips models. It was found that the  
36  
37 Langmuir model can satisfactorily describe the experimental isotherm data of CO<sub>2</sub> adsorption  
38  
39 on the Y zeolite.  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46

#### 47 **References**

- 48  
49 [1] Zhang X, Tang D, Zhang M, Yang R 2013 Powder Technology. 235 322–328  
50 [2] Ugal J R, Hassan K H, Ali I H 2010 Journal of the Association of Arab Universities for  
51 Basic and Applied Sciences. 9 2–5  
52 [3] Mohamed R M ,Khalid I A, Barakat M A 2015 Arabian Journal of Chemistry. 8 48–53  
53 [4] Lassinantti M, Hedlund J, Sterte J (2000) Microporous and Mesoporous Materials. 38 25-  
54 34  
55 [5] Tempelman C H L, Zhu X, Gudun K, Mezari B, Shen B, Hensen E J M 2015 Fuel  
56 Processing Technology. 139 248–258  
57 [6] Sharma P, Jeong S- J, Han M- H, Cho C- H 2015 Journal of the Taiwan Institute of  
58 Chemical Engineers. 50 259–265  
59  
60

- 1  
2  
3 [7] Wong-Ng W, Kaduk J A, Huang Q, Espinal L, Li L, Burrell J W 2013 Microporous and  
4 Mesoporous Materials. 172 95–104  
5 [8] Mdrasekhar S, Raghavan P, Sebastian G, Damodaran A D 1997 Applied Clay Science. 12  
6 221-231  
7 [9] Ayele L, Pérez-Pariente J, Chebude Y, Diaz I 2015 Microporous and Mesoporous  
8 Materials. 215 29-36  
9 [10] Ismael I S 2010 Chin J Geochem. 29 130–136  
10 [11] Khatamian M , Irani M 2009 Journal of the Iranian Chemical Society 6 187-194  
11 [12] Covarrubias C, García R, Arriagada R, Yáñez J, Garland M T 2006 Microporous and  
12 Mesoporous Materials. 88 220–231  
13 [13] Helfferich F 1995 Ion Exchange, Dover Publications Inc, New York  
14 [14] Hauchhum L, Mahanta P 2014 International Journal of Energy and Environmental  
15 Engineering. 5 349–356  
16 [15] Zhou J, Li W, Zhang Z, Xing W, Zhuo S 2012 RSC Advances. 2 161–167  
17 [16] Zhang J, Burke N, Zhang S, Liu K, Pervukhina M 2014 Chemical Engineering Science.  
18 113 54–6  
19 [17] Yang S- T, Kim J, Ahn W- S 2010 Microporous and Mesoporous Materials. 135 90–94  
20 [18] Harabi A, Guechi A, Condom S 2012 Procedia Engineering. 33 220 – 224  
21 [19] Abdmeziem-Hamoudi K, Siffert B 1989 Applied Clay Science. 4 1–9  
22 [20] Basaldella E I, Torres Sánchez R M, Conconi M S 2009 Applied Clay Science. 42 611–  
23 614  
24 [21] Breck, D, W 1964 US Pat, 3 130 007  
25 [22] Gougazeh M, Buhl J -C 2010 Mineral Soc, Great Britain Ireland. 45 281–294  
26 [23] Nibou D, Khemaissia S, Amokrane S, Barkat M, Chegroucheb S and Mellah A 2011  
27 Chemical Engineering Journal.172 296– 305  
28 [24] Supattra K C, Pongtanawat K, Sanchai P , Jatuporn W 2008 Suranaree J Sci Technol. 15  
29 225-231  
30 [25] Niken T, Abdul Rahman M, Subhash B 2011 Materials Science and Engineering 17 1-6  
31 [26] Shao W, Zhang L, Li L, Lee R L 2009 Adsorption 15 497–505  
32 [27] Ozgul D O, Sabriye P 2013 International Journal of Chemical, Environmental &  
33 Biological Sciences. 1 2320 –4087  
34 [28] Khelifa A, Derriche Z, Bengueddach A 1999 Microporous and Mesoporous Materials 32  
35 199–209  
36 [29] Pirngruber G D, Raybaud P, Belmabkhout Y, Cejka J and Zucal A 2010 Phys Chem.  
37 12 13534–13546  
38 [30] Shiralkar V P and Kulkarni, S B 1984 Zeolites. 4 329,  
39 [31] Zuzana M, Ladislav H 2013 Pol J Environ Stud. 22 457-464  
40 [32] Vargas D P, Giraldo L, Moreno-Piraján J C 2012 Int, J, Mol, Sci. 13 8388-8397  
41 [33] Bouzgarrou S, Jedli H, Stiti N, Hamdi N, Slimi K, Bagana M 2015 Journal of Surface  
42 Engineered Materials and Advanced Technology. 5 52-63  
43 [34] Dada A O, Olalekan A P, Olatunya A M, Dada O 2012 Journal of Applied Chemistry. 3  
44 38-45  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60