République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Université des Sciences et de la Technologie d'ORAN- Mohamed Boudiaf-

> Faculté des Sciences Département de Chimie

Mémoire En Vue de l'obtention du Diplôme de Magister Spécialité : **chimie**

Option : Elaboration et mise en œuvre de Matériaux et Application à la protection de l'environnement

Présenté par

Melle. Otmane Fatima

Effet des paramètres de synthèse sur les propriétés des zéolithes de type Y et LTA

Soutenu devant le Jury:

Mr. N.BETTAHAR	Professeur	U.S.T.O.M.B	Président
Mme. F.Belkhadem	Maître de Conférence	U. S.T.O.M.B	Examinatrice
Mr. M. A. HASNAOUI	Maître de Conférence	U.ORAN	Examinateur
Mme. F. Hamidi	Maître de Conférence	U.S.T.O.M.B	Rapporteur

Année Universitaire : 2010-2011

Dédicaces

A l'âme pure de mon père ... que Dieu le bénisse

Ma très chère, pour son soutien et son grand sacrifice, pour m'avoir donné la vie, celle qui a été toujours à mes cotés me donne les bonnes paroles... chaleureusement à : ma mère

Mes frères Amar, Noureddine et Khalil

Toute ma famille

Et A Mes amis

A tous ceux qui me sont très chers

Remerciements

A travers ces lignes, je souhaite remercier toutes les personnes impliquées de près ou de loin dans la réalisation de ce travail.

Mes premiers remerciements vont tout naturellement à mon encadreur Mme H.HAMIDI pour m'avoir proposé un sujet de recherche aussi intéressant, de m'avoir encadré et fait bénéficier de son expérience et compétence et qui a suivi et soutenu l'avancée de mes travaux jusqu'à la fin. Et pour m'avoir ouvert les portes de son laboratoire Département de chimie. Faculté des sciences à l'université des Sciences et de la technologie Med-BOUDIAF d'Oran. Ainsi je tiens à témoigner son soutien permanent et sa confiance sans faille, qui m'a permis de mener à bien ces deux ans de recherche, qui se sont révélées être des plus enrichissantes.

Je tiens également à remercier Monsieur Noureddine BETTAHAR professeur à U.S.T.O-MB département de Chimie, pour avoir accepter de présider le jury sans oublier de remercier Mme. Belkhadem Fatiha Maître de Conférence à U.S.T.O.M.B et Monsieur Mohamed Abdelkrim HASNAOUI Maître de Conférence à U.Oran, d'avoir bien voulu consacrer une partie de leurs temps d'accepter de faire partie du jury.

Je tiens à remercier Monsieur KARAM pour avoir mis à notre disposition son laboratoire du microbiologie (L.B.M.B) à l'IAP, ainsi à tous les membres de ce laboratoitr: Mr Hassaine Oma, Khalida, Sabrina, Atika, Taha, Mohamed,

Je remercie également tous mes amis Naima et je lui est très reconnaissance pour son aide, kheira fatima zohra, amina souad, chrifa.

Toute ma sympathie et mes sincères remerciements vont à toutes les personnes qui ont participé de prés ou de loin à la réalisation de ce travail.

Liste des figures

Figure I.1.	Exemple de trois matériaux ayant des formes de pores très	•••
Element 2	différentes.	02
Figure 1.2.	Enchainement des tetraedres SIO ₄ et AIO ₄	05
Figure 1.3	Unites secondaires de construction (SBU) et leurs symboles.	0/ 10
		10
Figure I.5.	Structure de la zéolithe Y.	19
Figure 1.6.	Cage sodalite.	20
Figure I.7.	Unite Dok. Concurs 7.4 Å (12T)	20
Figure I 9	Emplement des motifs sodalites et emplacement des sites	20
rigure 1.7.	cationique dans la zéolithe Y	21
Figure I.10.	Représentations de la cage sodalite (cage β)	25
Figure I.11.	Exemples de structures zéolithiques SOD, LTA et FAU	26
Figure I.12.	Structure de la zéolithe de type LTA	27
Figure I.13.a.	Unité D4R	27
Figure I.13.b.	Supercage (cage α)	27
Figure I.13.c.	Dimension des canaux de la zéolithe A	27
Figure I.14.	Position des sites cationiques dans la maille de la zéolithe A	28
Figure II.1.	Organigramme de synthèse de la zéolithe de type Y	38
Figure II.2.	Organigramme de synthèse de la zéolithe de type A	39
Figure II.3.	Classification des isothermes selon Brunauer et al	49
Figure III.1.	Diffractogramme de rayons X du materiau synthetise (E6)	54
Figure 111.2.	$N_{\rm Pr}O(ALO_{\rm r} = 5.5 (E1))$	55
Figure III 3	Diffractogramme de l'échantillon obtenu pour	55
1 1941 0 111.51	$Na_2O/Al_2O_3 = 5.2$ (E2)	55
Figure III.4.	Diffractogramme du matériau obtenu pour	
_	$Na_2O/Al_2O_3 = 4,5 (E5)$	56
Figure III.5.	Diffractogramme du matériau obtenu pour	
	$Na_2O/Al_2O_3 = 3,6 (E8)$	56
Figure III.6.	Diffractogramme du materiau obtenu pour $S(O_1(A_1,O_2) = 12 (E_11))$	50
Figure III 7	$SIO_2/AI_2O_3 = I2$ (EII) Diffractogramme du matérieu obtenu nour	38
rigule 111./.	$SiO_2/Al_2O_2 = 9$ (F12)	59
		57
Figure III.8.	Diffractogramme du materiau obtenu pour SiO (A1 O = 7 (E14)	50
Figuro III O	SIO ₂ /Al ₂ O ₃ = / (E14) Cliché MEB montrant la mornhologie des cristaux de	39
rigui e 111.7.	zéolithe Y	63
Figure III.10.	Isotherme d'adsorption d'azote à 77 K sur une zéolithe de type	05
0	Y obtenue après 72 heures de synthèse à 100 °C (E6)	64
Figure III.11.	Spectre FTIR de la zéolithe Y synthétisée (E6)	65
Figure III.12.	Diffractogramme de rayons X de l'échantillon de zéolithe Y	
	synthétisé à partir d'un gel avec le cuivre	68
Figure III.13.	Diffractogramme de rayons X de l'échantillon de zéolithe Y	
	synthètise à partir d'un gel avec le zinc	68

Figure III.14.	Diffractogramme de rayons X de l'échantillon de zéolithe Y synthétisé à partir d'un gel avec le nickel	
Figure III.15.	5. Diffractogramme de rayons X de l'échantillon de zéolithe Y synthétisé à partir d'un gel avec l'argent	
Figure III.16.	Comparaison des spectres FTIR de la zéolithe Y avec cuivre et la zéolithe Y sans promoteur (E6)	70
Figure III.17.	Comparaison des spectres FTIR de la zéolithe Y avec zinc et la zéolithe Y sans promoteur (E6)	71
Figure III.18.	Comparaison des spectres FTIR de la zéolithe Y avec nickel et la zéolithe Y avec cuivre	71
Figure IV.1. Figure IV.2.	Diffractogramme de rayons X du matériau synthétisé (E12) Diffractogramme de rayons X du matériau synthétisé (E13)	77 77
Figure IV.3. Figure IV.4. Figure IV.5. Figure IV.6.	Diffractogramme de rayons X du matériau synthétisé (E15) Diffractogramme de rayons X du matériau synthétisé (E19) Diffractogramme de rayons X du matériau synthétisé (E17) Cliché de microscopie électronique à balayage des cristaux de la zéolithe A	78 78 79 81
Figure IV.7. Figure IV.8.	Spectre infrarouge de l'échantillon de zéolithe A synthétisé (NaA) Diffractogramme de rayons X de l'échantillon de zéolithe A	82
Figure IV.9.	Diffractogramme de rayons X de l'échantillon de zéolithe A synthétisé à partir d'un gel préparé avec le zinc	85
Figure IV.10.	Diffractogramme de rayons X de l'échantillon de zéolithe A synthétisé à partir d'un gel préparé avec l'argent	86
Figure IV.11.	Diffractogramme de rayons X de l'échantillon de zéolithe A synthétisé à partir d'un gel préparé avec le nickel	86
Figure IV.12.	Comparaison des spectres FTIR de la zéolithe A avec le cuivre et zéolithe A sans promoteur	88
Figure IV.13.	Comparaison des spectres FTIR de la zéolithe A avec l'argent et zéolithe A sans promoteur	88
Figure IV.14.	Comparaison des spectres FTIR de la zéolithe A avec l'argent et zéolithe A avec le zinc	89
Figure V.1. Figure V.2. Figure V.3. Figure V.4. Figure V.5. Figure V.6.	Spectre FTIR de la zéolithe Y échangée avec le cuivre Spectre FTIR de la zéolithe Y échangée avec le zinc Spectre FTIR de la zéolithe de type A échangée avec le cuivre Spectre FTIR de la zéolithe de type A échangée avec le zinc Histogramme du nombre de colonies en fonction du temps de contact (Zéolithe Y incorporée avec le cuivre) Histogramme du nombre de colonies en fonction du temps de contact (Zéolithe Y incorporée avec du zinc)	96 96 97 97 100

Figure V.7. Histogramme du nombre de colonies en fonction du temps de

Figure V.8.	contact (Zéolithe Y échangée avec du cuivre) Histogramme du nombre de colonies en fonction du temps de contact (Zéolithe Y échangée avec du zinc)	101 102
Figure V.9.	Histogramme du nombre de colonies en fonction du temps de contact (Zéolithe LTA incorporée avec du cuivre)	
Figure V.10.	Histogramme du nombre de colonies en fonction du temps de contact (Zéolithe LTA incorporée avec le zinc)	104
Figure V.11.	Histogramme du nombre de colonies en fonction du temps de contact (Zéolithe LTA échangée avec le cuivre)	105
Figure V.12.	Histogramme du nombre de colonies en fonction du temps de contact (Zéolithe LTA échangée avec le zinc)	105

Liste des tableaux

Tableau I.1.	Origine de quelques codes structuraux de zéolithes	04
Tableau I.2. Principales applications des zéolithes dans l'échange		09
	ionique	
Tableau I.3.	Classification de quelques zéolithes selon leurs dimensions des pores	11
Tableau I.4.	Répartition des sites dans la zéolithe Na-Y déshydratée	22
Tableau I.5.	Nombre et positions des sites cationiques	22
Tableau II.1.	Caractéristiques des produits utilisés	36
Tableau II.2.	Diffractogramme des rayons X de la zéolithe de type Y	41
Tableau II.3.	Diffractogramme des rayons X de la zéolithe de type A	42
Tableau II.4.	Pics caractéristiques de la zéolithe de type Y	43
Tableau II.5.	Pics caractéristiques de la zéolithe de type LTA	44
Tableau II.6.	Principales vibrations IR concernant les zéolithes FAU-Y et	46
Tableau III.1.	Influence du rapport Na ₂ O/Al ₂ O ₂	53
Tableau III.2.	Influence du rapport SiO_2/Al_2O_3	57
Tableau III.3.	Diagramme de diffraction des rayons X du matériau de type Y	61
Tableau III.4.	Caractéristiques structurales du matériau (échantillon E6)	62
Tableau III.5.	Analyse chimique élémentaire multipoint par EDX de	0-
	l'échantillon de zéolithe Y exprimée en %	
	massique	63
Tablaan III 6	Principales vibrations IP concernant la zéolithe V	68
Tableau III.0.	Influence de la composition strechiométrique du mélange	00
	réactionnel	76
Tablaan IV 2	Analyse chimique élémentaire multinoint par EDX de	70
1 abicau 1 v .2.	l'échantillon de zéolithe A exprimée en % massique	81
Tablaan IV 3	Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques de la	01
Tableau I V.J.	záolithe A synthátisáe	83
	Zeonule A synthetisee	85
Tableau V.1.	Résultat du test antimicrobien de la zéolithe Y synthétisée	
	par incorporation du cuivre.	98
Tableau V.2.	Résultat du test antimicrobien de la zéolithe Y synthétisée	
	par incorporation du zinc.	99
Tahleau V 3	Résultats du test antimicrobien de la zéolithe Y échangée	
Tableau V.S.	avec du cuivre	99
Tahlean V 4	Résultat du test antimicrobien de la zéolithe Y échangée	,,
Tubicuu Viti	avec du zinc	99
Tableau V 5	Résultat du test antimicrobien de la zéolithe A synthétisée	,,,
Tubicuu Viet	par incorporation cuivre	102
Tahleau V 6	Résultat du test antimicrobien de la zéolithe A synthétisée	102
Lubicau 1.0.	par incorporation zinc	103
Tableau V 7	Résultat du test antimicrobien de la zéolithe A échangée	105
Lubicau 1./.	avec du cuivre	103
Tableau V 8	Résultat du test antimicrohien de la zéolithe A échangée	105
Lubicau 1.0.	avec du zinc	103
	a au Line,	100

Dédicace Remerciements Liste des figures Liste des tableaux Sommaire Introduction générale

Chapitre I : Etude bibliographique

	1
LINTRODUCTION	
II Généralités sur les zéolithes	3
II 1 Historique	3
II.2. Structure cristalline	5
II.3. Propriétés et applications des zéolithes	8
II 3.1. L'échange ionique	8
II.3.2. L'adsorption et la séparation des molécules	10
II.3.3. La catalyse	12
II.3.4. Les nouvelles applications	13
III. SYNTESE DES ZEOLITHE	13
III.1. Synthèse par voie hydrothermale	13
III.2. Mécanismes de cristallisation des zéolithes	14
Nucléation	14
Croissance cristalline	15
III.3. Paramètres déterminant la zéolithisation	15
III.3.1. Alcalinité	15
III.3.2. Température de crisallisation	15
III.3.3. Durée de cristallisation	16
III.3.4. Rapport molaire SiO ₂ /Al ₂ O ₃	16
III.3.5. Agent structurant	16
III.3.6. Source d'aluminium et de silice	17
III.3.7. Mûrissement du gel	17
III.3.8. Ensemencement	17
IV. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA ZEOLITHE DE TYPE Y	18
IV.1. Faujasite naturelle	18
IV.2. Structure et composition de la zéolithe Y	19
IV.3. Sites cationiques	20
IV.4. Synthèse de la zéolithe Y	22
IV.5. Echange ionique dans la zéolithe Y	23
IV.6. Propriétés et applications industrielles des zéolithes de type Y	24
V. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA ZEOLITHE DE TYPE LTA	25
V.1. Description de la zéolithe LTA	25
V.2. Structure et composition chimique de la zéolithe A	26
V.3. Les sites cationiques	27
V.4. Echange ionique dans la zéolithe A	28
V.5. Propriétés et applications de la zéolithe A	29
Références bibliographiques	31

Chapitre II : Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation

I. Introduction	35
II. Méthodes de synthèse	35
II.1. Méthode de cristallisation directe	35
II.2. Méthode de vieillissement	35
II.3. Produits utilisés	36
II.4. Préparation du gel et synthèse hydrothermale de la zéolithe de type Y	36
II.5. Préparation du gel et synthèse hydrothermale de la zéolithe de type A	37
III. Techniques utilisées pour la caractérisation des solides	40
III.1. Diffraction des rayons X	40
III.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	44
III.3. Analyses par microsonde électronique (EDAX)	44
III.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	44
III.5. Mesure de porosité par adsorption d'azote	46

50

73

Références bibliographiques

Chapitre III: Influence des paramètres de synthèse sur la cristallisation de la zéolithe de type Y

I. INTRODUCTION	52
II. INFLUENCE DU RAPPORT NA ₂ O/Al ₂ O ₃	52
III. INFLUENCE DU RAPPORT SiO ₂ /Al ₂ O ₃	57
IV. RESULTATS ET DISCUSSION	60
IV.1. Caractérisation pas diffraction des rayons X	60
IV.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	63
IV.3. Analyse chimique par microsonde électronique (EDX)	63
IV.4. Analyse volumétrique par adsorption d'azote	64
IV.5. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	65
V. EFFET DE L'AJOUT DE CATIONS AU GEL DE SYNTHESE	67
V.1. Protocole de synthèse	67
V.2. Caractérisation par diffraction des rayons X	67
V.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	70
VI. CONCLUSION	72

Références bibliographiques

Chapitre IV: Influence des paramètres de synthèse sur la cristallisation de la zéolithe de type LTA

I. INTRODUCTION	75
II. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU MELANGE REACTIONNEL	75
II.1. Caractérisation pas diffraction des rayons X	76
II.1.1. Résultats et discussion	79

II.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	80
II.3. Analyse chimique par microsonde électronique (EDX)	81
II.4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	82
III. EFFET DE L'AJOUT DE CATIONS AU GEL DE SYNTHESE	84
III.1. Protocole de synthèse	84
III.2. Caractérisation par diffraction des rayons X	84
III.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	87
IV. CONCLUSION	90

Références bibliographiques

91

Chapitre IV: Etude Biologique

I. INTRODUCTION	93
II. GENERALITES SUR LES BACTERIES	93
II.1 Les bactéries	93
II.2. Les champignons	93
II.3. Les agents antibactériens	94
II.3.1. Agents physiques	94
II.3.2. Agents chimiques	94
III. PREPARATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX	95
III.1. Préparation des matériaux	95
III.2. Caractérisation des zéolithes de type Y et A échangées par spectroscopie infrarouge	96
IV. ETUDE DE L'ACTIVITE ANTIMICROBIENNE DES ZEOLITHES DE TYPE Y	98
IV.1. Protocole utilisé	98
IV.2. Résultats et discussions	98
V. ETUDE DE L'ACTIVITE ANTIMICROBIENNE DES ZEOLITHES DE TYPE A	102
V.1. Protocole utilisé	102
V.1. Résultats et discussions	102
VI. CONCLUSION	106
Références bibliographiques	107

Introduction Générale

Introduction Générale

Les zéolithes sont des solides microporeux, avec une structure fondée sur une charpente rigide anionique comportant des canaux et des cavités bien définis. La structure microporeuse de ces matériaux leur confère des propriétés remarquables qui sont mises à profit dans des domaines nombreux et variés. Elles sont largement employées comme catalyseurs dans l'industrie du pétrole, adoucisseurs d'eau dans le domaine de la détergence, tamis moléculaires dans la purification et la séparation des gaz, sans oublier leurs applications dans les traitements anti-pollution et dans l'industrie agro-alimentaire.

La place de choix occupée en catalyse par les zéolithes est la conséquence des progrès accomplis dans leur synthèse. L'obtention d'un catalyseur performant, exige une maîtrise parfaite de la pureté, de la taille et du faciès des cristaux. A ce titre, l'étude de la cristallisation des zéolithes apparaît fondamentale.

Généralement, les zéolithes sont formées à partir d'hydrogels hautement réactifs. La nature de la zéolithe qui cristallise dépend de la composition chimique du gel, de la méthode de préparation, de la température, de la durée de chauffage, etc...

Le but de notre travail est d'étudier l'effet des paramètres de synthèse sur les propriétés de zéolithes dans le but d'optimiser leurs méthodes de préparation. Les changements dans les conditions de synthèse peuvent conduire à des résultats différents, en ce qui concerne la cinétique de cristallisation et les propriétés particulières du produit final cristallin (composition chimique, morphologie et taille de cristaux). Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'étude de la synthèse et de la caractérisation des zéolithes de type Y et LTA.

La zéolithe de type Y, forme synthétique isostructurale de la faujasite est une zéolithe à grands pores. Elle présente un grand intérêt industriel, elle est parmi les quelques zéolithes à trouver des applications industrielles. Elle est l'une des zéolithes qui possède des propriétés d'adsorption et d'échange ionique remarquables Elle est largement employée dans l'industrie pétrochimique, notamment pour ses propriétés dans le craquage catalytique et l'isomérisation d'hydrocarbures. La zéolithe de type A, est une zéolithe à petits pores. Elle est largement utilisée dans le domaine de la détergence comme additif dans les lessives pour l'adoucissement de l'eau en échangeant les cations magnésium et calcium.

Ce mémoire est organisé en cinq chapitres auxquels viennent s'ajouter une introduction générale et une conclusion.

Dans un premier chapitre seront présentées les notions générales concernant d'une part, les zéolithes et leur cristallisation, et d'autre part, l'étude bibliographique sur la zéolithe de type Y et la zéolithe LTA, leur structure, leur formule chimique, ainsi que leurs applications seront décrites. Dans un second chapitre, seront exposées les différentes méthodes de synthèse et techniques expérimentales de caractérisation mises en œuvre au cours de ce travail. Dans un troisième chapitre, nous présenterons les résultats obtenus dans l'étude de l'influence des paramètres de synthèse sur la cristallisation de la zéolithe de type Y.

Pour cela, nous avons étudié l'influence des rapports molaires Na₂O/Al₂O₃ et SiO₂/Al₂O₃, et nous avons examiné l'effet de l'ajout de cations métalliques au mélange de synthèse. Le quatrième chapitre, exposera les résultats obtenus dans l'étude des facteurs affectant la cristallisation de la zéolithe de type A tels que la composition stœchiométrique du mélange réactionnel et l'ajout de cations métalliques au gel de synthèse. Enfin, le dernier chapitre présentera l'évaluation de l'activité biologique de nos matériaux.

Chapitre I

Etude bibliographique

I. INTRODUCTION

Les matériaux poreux sont des matériaux présentant un grand nombre de cavités et de pores. L'existence de cette porosité crée une surface interne importante. Ces matériaux sont classés par l'IUPAC en trois différentes catégories, selon la taille de leurs pores [1] :

- Les matériaux microporeux qui possèdent des pores de diamètre inférieur à 2 nm ;
- Les solides mésoporeux dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm ;
- Les solides macroporeux dont les pores mesurent plus de 50 nm.

Les matériaux poreux peuvent être amorphes ou cristallisés.

- Les matériaux amorphes sont plus nombreux, citons comme exemples les charbons actifs et les gels de silice. La distribution de taille des pores est très large et la forme des pores très irrégulière.
- Les matériaux cristallins, comme les zéolithes. La taille et la forme des pores sont bien contrôlées.

Parmi les matériaux mixtes organiques-inorganiques qui ont été développés, nous pouvons citer les MOF (Metal Organic Framework) dans lesquels des centres inorganiques en général des cations métalliques sont reliés par des molécules organiques, et les matériaux organo-siliciques [2].

Les zéolithes font partie des matériaux microporeux. On regroupe les matériaux microporeux et mésoporeux dans la famille des matériaux nanoporeux (taille de pores inférieure à 50 nm). Trois exemples de matériaux poreux sont représentés sur la figure I.1 [1].



(a) Un matériau cristallin : une zéolithe



(b) Un matériau régulier : une argile, la montmorillonite



(c) Un matériau amorphe : un modèle de verre Vycor (développé par Roland Pellenq)

Figure I.1. Exemple de trois matériaux ayant des formes de pores très différentes [1].

II. GENERALITES SUR LES ZEOLITHES

II.1. Historique

Les zéolithes sont des solides microporeux cristallins dont le diamètre des pores est inférieur à 20 Å (d'après la nomenclature de l'IUPAC). La notion de zéolithes fut évoquée pour la première fois en 1756 par le minéralogiste Suédois Cronstedt [3] dont l'attention fut attirée par la propriété particulière de ces minéraux de dégager d'importantes quantités de vapeur d'eau sous l'effet du chauffage, donnant l'impression d'être en ébullition. Il les nomma ainsi, littéralement "pierre qui bout", du grec "*zéo*" (bouillir) et "*lithos*" (pierre).

Un nombre considérable d'études sur les zéolithes est présenté dans la littérature et un grand nombre de publications et brevets ont été établis [4].

Les zéolithes naturelles sont rares et sont généralement contaminées à divers degrés par d'autres minéraux métalliques, du quartz ou d'autres zéolithes. Elles ont des compositions et des propriétés variables selon l'origine du minerai [5]. Pour cette raison, les zéolithes naturelles sont exclues de beaucoup d'applications industrielles où l'uniformité et la pureté sont essentielles. Les zéolithes synthétiques présentent l'avantage d'être très pures et de structure uniforme. Ces paramètres sont extrêmement importants pour certaines applications telles que les utilisations catalytiques dans l'industrie pétrolière [6].

A ce jour, plus de 170 types structuraux zéolithiques comprenant également les matériaux phosphates sont répertoriés [7] et 55 zéolithes naturelles sont connues [8]. A chaque topologie de charpente est attribué un code composé de trois lettres proposé par la Commission Structure de l'IZA (International Zeolite Association). Ces codes font référence à une zéolithe existante, naturelle ou synthétique : LTA (Linde Type A), FAU (Faujasite), MOR (Mordénite), CHA (Chabazite), OFF (Offrétite). Par exemple, la zéolithe naturelle Faujasite et ses équivalents synthétiques, les zéolithes X et Y appartiennent au type structural **FAU**. Ces trois zéolithes se différencient par leur rapport Si/Al qui est de 2 pour la Faujasite naturelle, entre 1 et 1,5 pour la zéolithe X et entre 1,5 et 3 pour la zéolithe Y [9]. Le tableau I.1 regroupe les différentes origines de quelques codes structuraux de zéolithes.

Code structural	Abréviation	Nom complet	Туре
BEA	BEA	Bêta	Synthétique
ЕМТ	EMC-2 (two)	Elf Mulhouse Chimie - Two	Synthétique
EUO	EU- (One)	Edinburgh University - One	Synthétique
FAU	FAU	Faujasite	Naturel
IFR	ITQ-4 (four)	Instituto of Technologia Quimica Valencia - Four	Synthétique
LTA	Linde Type A	Zeolite A (Linde Division, Union Carbide)	Synthétique
MEL	ZSM-11 (eleven)	Zeolite Socony Mobil - Eleven	Synthétique
MFI	ZSM-5 (five)	Zeolite Socony Mobil - Five	Synthétique
MOR	MOR	Mordénite	naturel
STF	SSZ-35 (tirthy-five)	Standard Oil Synthetic Zelite – Thirthy- Five	Synthétique
SOD	SOD	Sodalite	Synthétique

Tableau I.1. Origine de quelques codes structuraux de zéolithes.

II.2. Structure cristalline

Les zéolithes sont des solides cristallins basés sur un arrangement tridimensionnel de tétraèdres TO₄ (SiO₄ et AlO₄⁻) où chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres. L'enchaînement de ces tétraèdres qui se coordonnent par les atomes d'oxygène forme des sous-unités (Figure I.2). Ces unités de base s'assemblent ensuite en réseau tridimensionnel par répétition de blocs identiques : la maille élémentaire [10]. Cette structure cristalline ménage un réseau de canaux, cages et cavités ayant accès à la surface du cristal. Leurs dimensions régulières, de l'ordre de celles des molécules usuelles, sont à l'origine de l'appellation "tamis moléculaires". Le diamètre des pores varie entre 2 et 13 Å selon la zéolithe [11].



Figure I.2. Enchaînement des tétraèdres SiO₄ et AlO_{4.}

Les charges négatives de la charpente dues à la substitution partielle du silicium tétravalent par l'aluminium trivalent sont compensées par des cations appelés, cations de compensation. Généralement, ce sont des cations de métaux alcalins (Na⁺, K⁺...) ou alcalino-terreux (Ca²⁺, Ba²⁺...) [12] auxquels s'ajoutent, dans le cas des zéolithes synthétiques, des cations ammonium [13].

Il convient de noter également que le terme "zéolithe" n'est plus restreint aux aluminosilicates mais désigne également tout solide microporeux cristallisé à base de silice dans lequel une partie du silicium est substituée par d'autres éléments tels que des éléments trivalents (T = Al, Ga, B, Fe...) [14] ou tétravalents (Ge, Ti ...) [15,16].

D'une manière générale, la formule chimique d'une zéolithe de type aluminosilicate se rapportant à une maille élémentaire peut s'écrire :

M_{x/n} [(AlO₂)_x (SiO₂)_y] z H₂O

où M: désigne un cation échangeable de valence n,

x : est le nombre d'atomes d'aluminium, responsable du nombre de cations M ;

y : est le nombre d'atomes de silicium ;

 $\mathbf{x} + \mathbf{y}$: représente le nombre de tétraèdres par maille élémentaire ;

y/x : représente le rapport Si/Al ;

z : représente le nombre de molécules d'eau adsorbées, éliminées après activation thermique du solide.

Leur structure peut être obtenue par l'assemblage d'unités secondaires de construction ou SBU (Secondary Building Units), les unités primaires de construction étant bien sûr les tétraèdres (TO₄). La même SBU peut être à la base de la construction de plusieurs types de zéolithes (Figure I.3). Le nombre de SBU répertoriées est passé de 16 en 1996 à 20 à l'heure actuelle.



Figure I.3. Unités secondaires de construction (SBU) et leurs symboles ; entre parenthèses est donnée la fréquence d'apparition. Chaque arête correspond à une liaison Si-O-Si. D'autres symboles sont également utilisés : 4 ou S4R ("single four ring" pour cycle à quatre atomes T), 4-4 ou D4R ("double four ring" pour double cycle à quatre atomes T), 6 ou S6R ("single six ring" pour cycle à six atomes T), 6-6 ou D6R ("double six ring" pour double cycle à six atomes T).

II.3. Propriétés et applications des zéolithes

Grâce à la forme régulière du réseau cristallographique des zéolithes, ces dernières présentent des propriétés remarquables :

- une porosité importante et parfaitement calibrée qui est liée à la structure cristalline des zéolithes, permet la séparation sélective des molécules organiques selon leur taille ;
- un fort degré d'hydratation et de manière réversible ;
- un taux d'échange ionique le plus élevé par rapport aux autres minéraux au contact des solutions électrolytiques ;
- une grande stabilité thermique ;
- une propriété d'adsorption liée directement au volume des cages et des supercages.

Le volume libre offert par les zéolithes permet aux molécules de gaz de pénétrer dans les cavités, de s'y fixer et de s'y accumuler sous l'effet des forces électrostatiques qui règnent à l'intérieur.

Compte tenu des propriétés que présentent les zéolithes décrites précédemment, de nombreuses applications couvrant plusieurs domaines peuvent être rencontrées. Ces matériaux sont utilisés dans les domaines suivants : échange ionique, adsorption, séparation et catalyse.

Les zéolithes naturelles, du fait de leur faible rapport Si/Al et de la présence d'impuretés, trouvent des applications surtout dans le domaine de l'échange ionique. Par exemple, suite au désastre de Tchernobyl, une quantité importante de zéolithes naturelles a été utilisée pour l'encapsulation de déchets radioactifs [17].

II.3.1. L'échange ionique

L'opération de l'échange ionique sur un solide constitue à remplacer tout ou une partie des ions fixés sur la surface de ce solide par d'autres ions fournis par une source extérieure. Les zéolithes possèdent des propriétés particulières dues à leur structure tridimensionnelle ouverte. Du fait de la coordinence 4 que prend l'aluminium, la charpente aluminosilicate porte des charges négatives qui sont compensées par des cations métalliques alcalins ou alcalino-terreux situés généralement dans les canaux.

La principale application industrielle des zéolithes est liée à l'échange d'ions. La zéolithe LTA associée aux détergents permet d'adoucir les eaux par échange de leurs cations Ca^{2+} et Mg^{2+} par Na⁺ (substitution des polyphosphates dans les lessives afin d'éviter les phénomènes d'eutrophisation créés par les lessives phosphatées). Les propriétés d'échange d'ions sont également mises à profit pour l'élimination de NH_3 et NH_4^+ des eaux résiduelles ou encore des cations radioactifs de rejets nucléaires (décontamination par fixation de Cs^+ et Sr^{2+}) ; des zéolithes naturelles sont alors utilisées en raison de leur faible coût. Elles sont également utilisées dans les engrais agricoles pour favoriser la libération lente et contrôlée des cations fertilisants et l'industrie alimentaire pour l'élimination du sodium dans le lait (le sodium est nocif pour le système digestif).

Le tableau I.2 présente les principales applications des zéolithes dans le domaine de l'échange cationique.

L'échange d'ions est également la méthode indispensable pour l'ajustement des propriétés acido-basiques des zéolithes. L'application la plus commune est l'échange des cations alcalins des zéolithes de synthèse par des cations ammonium; l'élimination de l'ammoniac par traitement thermique permet d'obtenir une zéolithe protonique.

Applications	Zéolithes (type structural)	Rôles	Réf.	
Détergence	Zéolithe A (LTA) et Zéolithe P (GIS)	adoucissement de l'eau	[18]	
Traitement des effluents	Mordénite (MOR)	rétention : ${}^{137}Cs^+$, ${}^{90}Sr^{2+}$	[17]	
d'origine nucléaire	Clinoptilolite (HEU)			
Traitement des eaux usées	Clinoptilolite (HEU)	rétention : NH_4^+ , Cd^{2+} ,	[17]	
	Phillipsite (PHI)	$Pb^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}$		
	Chabazite (CHA)			
Agriculture	Clinoptilolite (HEU)	régulateurs de nH	[19]	
	Phillipsite (PHI)			
	Chabazite (CHA)			

Tableau I.2. Principales applications des zéolithes dans l'échange ionique.

II.3.2. L'adsorption et la séparation des molécules

A l'état normal, les zéolithes sont saturées d'eau de cristallisation qui se trouve à l'intérieur des canaux et cavités du réseau cristallin. Les molécules d'eau peuvent être éliminées et remplacées par des molécules de taille inférieure à la dimension des pores sans détruire la structure. La présence de pores de taille fixe détermine la sélectivité à l'entrée des pores et aussi au niveau des cages internes lorsqu'elles sont présentes. Ces propriétés d'adsorption sont utilisées dans la déshydratation et la purification de gaz et de liquides (régulation de l'humidité dans les doubles vitrages, élimination de H₂S des fumées d'usines, élimination des produits sulfurés présents dans certaines fractions pétrolières). Les zéolithes les plus utilisées dans la séparation et l'adsorption sont Na-A, Na-X et Ca-A [16]. Les propriétés de sélectivité de forme et de taille font que les zéolithes sont beaucoup utilisées en pétrochimie pour séparer différentes fractions pétrolières. Parmi les procédés utilisés, le plus connu est la séparation des n-paraffines dans un mélange contenant des n et iso-paraffines sur la zéolithe 5A [20].

La séparation par adsorption mais aussi les réactions catalytiques (la très grande majorité des sites actifs sont situés dans les micropores) nécessitent la diffusion des molécules dans les micropores des zéolithes. C'est pourquoi seuls les micropores ayant des ouvertures suffisamment larges pour autoriser cette diffusion sont généralement considérés. Le diamètre des pores est déterminé par le nombre de tétraèdres TO₄.

La plupart des zéolithes sont classées en trois catégories définies par le nombre d'atomes T (8, 10 ou 12 atomes) dans les ouvertures des pores:

- Les zéolithes à petits pores sont constituées par des anneaux à 8 atomes T qui ont des diamètres libres de 0,3 à 0,45 nm (3-4,5 Å);
- Les zéolithes à moyens pores, par des anneaux à 10 atomes T qui ont des diamètres libres de 0,45 à 0,6 nm (4,5-6 Å);
- Les zéolithes à larges pores avec des ouvertures à 12 atomes T, diamètres libres de 0,6 à 0,8 nm (6 à 8 Å).

Notons toutefois que des tamis moléculaires non aluminosilicatés ayant des ouvertures à plus de 12 atomes T (extra larges) ont été récemment synthétisés, par exemple :

- CLO : cloverite ; gallophosphate ; 20 T ; $0.6 \times 1.32 \text{ nm}$;
- VFI : VPI-5 ; aluminophosphate ; 18 T ; $1,27 \times 1,27 \text{ nm}$;
- AET: AlPO4-8 ; aluminophosphate ; 14 T ; $0,79 \times 0,87 \text{ nm}$.

Les propriétés remarquables en adsorption des zéolithes sont mises à profit dans l'industrie du pétrole pour séparer les différentes fractions pétrolières. Elles sont utilisées dans de nombreuses applications industrielles:

- La séparation d'hydrocarbures paraffiniques normaux dans un mélange [20] ;
- Séchage des gaz et des liquides [17] ;
- La purification des gaz (élimination de H_2S , de CO_2) par la Na-X [19];
- Stockage de l'énergie solaire [20] ;
- La séparation d'un mélange de para et méta xylène sur la zéolithe HZSM-5 [21];
- La séparation de l'azote et de l'oxygène de l'air sur la zéolithe Li-LSX [22].

Le tableau I.3 présente la classification de quelques zéolithes selon les dimensions de leurs pores [16].

Zéolithe à pores	Diamètre des pores (nm)	Molécules volumineuses pouvant être adsorbées	Exemples de zéolithes	Code	Nombres d'atomes d'oxygène dans l'anneau
Etroits	≤ 0.45	Paraffines linéaires	Erionite Zéolites A	ERI LTA	8 8
Moyens	0.5-0.6	Paraffines monosubstituées Hydrocarbures aromatiques monocycliques	ZSM-5 ZSM-11	MFI MEL	10 10
larges	0.65-0.75	Hydrocarbures aromatiques multibranchés	Mordénite X, Y	MOR FAU	12 12

Tableau I.3. Classification de quelques zéolithes selon leurs dimensions des pores.

II.3.3. La catalyse

La catalyse hétérogène est très importante dans l'industrie pétrolière et chimique, et de nombreux catalyseurs zéolithiques sont utilisés [23-25].

L'utilisation des zéolithes en catalyse est liée à la présence de sites acides dans leur microporosité (zéolithes protonées), à la sélectivité supplémentaire que leur donnent la taille et la forme de leurs cages, canaux et ouvertures de pores (sélectivité de forme) et à la possibilité de modifier aisément leur morphologie, leur composition, leur porosité, etc.

Les propriétés chimiques qui peuvent être modulées en jouant sur la quantité et la nature de l'élément de substitution du silicium. Ainsi, la substitution partielle du silicium par du titane confère aux zéolithes des propriétés d'oxydo-réduction particulièrement recherchées en chimie fine. Les ions des métaux de transition possèdent des propriétés catalytiques, qui peuvent être combinées à celles des zéolithes et créer ainsi des catalyseurs plus actifs. De nombreux métaux, comme V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zr et Sn ont été incorporés dans les silicalites, zéolithes, AlPO et SAPO.

Les zéolithes sont largement utilisées dans les procédés de catalyse hétérogène :

- La conversion du méthanol en hydrocarbures sur ZSM-5 (MFI) [23] ;
- La catalyse bifonctionnelle : applications en hydro-isomérisation et hydrocraquage [24,25] ;
- L'isomérisation des xylènes sur mordénite (MOR), ZSM-5 (MFI) et FER [25] ;
- Réduction des NO_X sur des zéolithes à base de métaux (CuY et CuZSM-5) [26] ;
- Oxydation du phénol en hydroquinone sur TS1, époxydation des oléfines [27] ;

Il reste à noter que, malgré une meilleure sélectivité par rapport à d'autres catalyseurs, les zéolithes présentent certaines limites. En effet, des réactions catalytiques peuvent avoir lieu à la surface externe et à l'intérieur des pores des zéolithes. Ces réactions conduisent, par conséquent, à la diminution de leur sélectivité ainsi qu'à l'obstruction des pores, interdisant l'accès des réactifs à la microporosité.

II.3.4. Les nouvelles applications

Un effort de recherche important a été réalisé pour introduire les zéolithes dans de nouveaux domaines : membranes, optoélectronique, nanomatériaux fonctionnels, biochimie, mais les applications restent pour l'instant limitées à quelques cas particuliers [28].

III. SYNTHESE DES ZEOLITHES

III.1. Synthèse par voie hydrothermale

Les zéolithes cristallisent souvent sous conditions hydrothermales, à une température inférieure à 200°C pendant une durée allant de quelques heures à plusieurs jours. Le mélange réactionnel appelé hydrogel ou gel, doit contenir :

- Les réactifs, sources des éléments (Si, Al,...) formant la charpente zéolithique ;
- Un agent structurant qui peut être un cation alcalin ou alcalino-terreux entouré de sa sphère d'hydratation (Na⁺, K⁺, Ca²⁺,...), un cation ou une molécule organique (cations alkyl ou aryl-ammonium, amines, alcools...);
- Un agent minéralisant (ions OH⁻ ou F⁻) ;
- Un solvant (le plus souvent l'eau).

La première étape est la préparation du mélange réactionnel qui est effectuée à basse température (< 60°C). Les différents ingrédients sont mélangés et on obtient le "gel de synthèse". On obtient un gel parce qu'on travaille à hautes concentrations de réactifs, nécessaires pour avoir une productivité de synthèse, donc un rapport zéolithe produite/volume de réacteur, raisonnable. A l'intérieur du gel, les monomères d'Al et de Si sont en équilibre avec les unités aluminosilicates qui sont condensées.

Dans une deuxième étape, le mélange de synthèse est porté à la température de cristallisation, qui est en général comprise entre 100 et 200 °C. On chauffe pour diminuer l'activité de l'eau et déplacer les équilibres de condensation de la silice. Rappelons que la condensation de la silice, donc la formation du réseau, est une déshydratation des silicates en solution. Pendant ce processus, les oligomères de Si et Al continuent à se dissocier, en augmentant le nombre de monomères en solution. Quand la température atteint la température de cristallisation, la cristallisation des zéolithes a lieu. Mais avant de commencer à cristalliser,

il y a une période d'induction au cours de laquelle, il se forme des nuclei, unités structurales polysilicates et aluminosilicates qui deviennent stables au delà d'une certaine dimension à partir de laquelle la cristallisation se propage : en effet, il s'agit d'un processus de nucléation et croissance.

Selon la nature de la zéolithe que l'on veut obtenir, la cristallisation sera complète après quelques heures ou après quelques jours. Les cristaux formés sont ensuite lavés à l'eau. L'étape finale dans la préparation des zéolithes est le séchage.

III.2. Mécanismes de cristallisation des zéolithes

La formation des zéolithes à lieu habituellement dans un milieu complexe contenant au départ au moins une phase solide et une phase liquide, le cas le plus fréquent c'est la cristallisation hydrothermale d'un gel, en présence de l'ion OH⁻ ou F⁻ comme agent minéralisateur, à des températures qui varient en général entre 60 et 200 °C. Le vieillissement de ce gel à température ambiante permet la formation dans la solution de monomères et oligomères silicates et aluminates qui se condensent en précurseurs aluminosilicates spécifiques de la structure souhaitée (unités de construction secondaires) ; ceux-ci s'organisent en structures plus étendues conduisant finalement à la phase cristalline.

La formation des zéolithes fait intervenir deux processus qui sont la nucléation et la croissance cristalline [29] :

a. Nucléation

Au cours de cette étape, se forment de petits agrégats constitués par l'association de plusieurs ions ou molécules de la solution. Ces embryons, de tailles très diverses, ainsi formés, se font et se défont au gré des fluctuations structurales produites par l'agitation, la température et la concentration des espèces silicoaluminates. Ces embryons peuvent croître jusqu'à atteindre la taille critique nécessaire à l'édification de la phase cristalline, c'est-à-dire que ces nuclei deviennent stables et constituent des germes.

La nucléation initiale (ou primaire) à partir de la solution peut être homogène (formation spontanée) ou hétérogène (induite par des impuretés) ; la nucléation secondaire est induite par des cristaux.

b. Croissance cristalline

Lorsque la taille de l'embryon dépasse la taille critique, il se met à croître et cette croissance durera aussi longtemps que le milieu restera sursaturé. L'embryon devenu germe stable (taille > taille critique) augmente ensuite par additions successives d'atomes, ce qui conduit à la formation d'une particule cristalline qui croit avec une certaine vitesse au dépend du milieu environnant. Il existe donc pour chaque zéolithe, un rayon critique minimum qui correspond à une sursaturation maximale, au delà de laquelle le germe critique est trop petit pour contenir l'ensemble des informations nécessaires à la croissance du cristal.

III.3. Paramètres déterminant la zéolithisation

La zéolithisation est gouvernée par de nombreux paramètres : la composition de l'hydrogel, l'alcalinité, la température, le temps de cristallisation, le vieillissement du gel avant la cristallisation, les agents structurants, la nature des réactifs, la méthode de synthèse...

Chaque zéolithe a un domaine de composition bien défini, parfois très large, parfois très étroit ; la composition de l'hydrogel est donc un paramètre essentiel pour la synthèse de la zéolithe souhaitée.

III.3.1. Alcalinité

Le pH de la solution alcaline de synthèse (généralement entre 9 et 14) a une importance essentielle ; en effet les anions OH⁻ ont le rôle essentiel de dépolymériser le gel amorphe à la vitesse adéquate (ce sont des agents minéralisants). Leur présence est indispensable à la nucléation et à la croissance des cristaux. Généralement, l'augmentation du pH augmente la concentration de précurseurs dans la solution provoquant une formation plus rapide des nuclei et accélérant la croissance des cristaux. L'alcalinité de la solution affecte également la composition de la zéolithe (diminution du rapport Si/Al avec l'augmentation du pH) et la morphologie des cristaux [9].

III.3.2. Température de cristallisation

La température influe de différentes façons sur la synthèse des zéolithes, elle peut contrôler la vitesse de cristallisation mais détermine aussi le type de zéolithe formé.

L'élévation de la température favorise la solubilité des espèces silicates et permet d'obtenir des temps plus courts de cristallisation. L'atteinte rapide de la température de synthèse se traduit par une augmentation de la vitesse de dissolution du gel et une diminution de l'apparition des phases zéolithiques intermédiaires. Par ailleurs, elle peut conduire à des phases plus denses [9]. Il existe cependant une température limite pour la formation de chaque zéolithe. La température peut influencer les vitesses respectives de croissance de chaque face, et par conséquence, la morphologie du cristal [30].

III.3.3. Durée de cristallisation

La durée de synthèse des zéolithes peut influencer la morphologie, la taille des cristaux et la pureté de la zéolithe obtenue. En effet, les zéolithes étant des phases métastables, une durée de synthèse trop courte conduira à une transformation partielle du gel en un type de zéolithe, par contre une durée de synthèse trop longue peut faire apparaître des phases non désirées (autres zéolithes telles que la gismondine ou le quartz) [9].

III.3.4. Rapport molaire SiO₂/Al₂O₃

Le rapport SiO_2/Al_2O_3 est l'une des variables qui détermine le degré de polymérisation des espèces aluminosiliciques. Il intervient à la fois dans la composition de la charpente, dans la structure de la zéolithe et dans sa cinétique de cristallisation.

Ce rapport régit la formation de certains précurseurs permettant la cristallisation d'un type particulier de zéolithe. Le rapport SiO_2/Al_2O_3 dans la zéolithe peut être augmenté par augmentation du rapport SiO_2/Al_2O_3 dans le mélange réactionnel sans modifier pour autant la structure.

III.3.5. Agent structurant

Le type de structure qui cristallise peut être fortement influencé par le type et la concentration des cations présents dans le mélange réactionnel. Les agents structurants ont pour rôle d'orienter cinétiquement et thermodynamiquement la synthèse vers la zéolithe souhaitée. La majorité des agents structurants utilisés sont des molécules chargées positivement: cations alcalins (Li, Na ou K), alcalino-terreux (Mg, Ba, Ca ou Sr) ou des cations dérivés d'ammoniums quaternaires tels que le tétrapropylammonium, etc, ils sont introduits sous forme de base ou de sels. Ils prédéfinissent la taille et la forme des pores

zéolithiques en imposant une préorganisation des espèces minérales autour des molécules d'agents structurants, conduisant aux espèces précurseurs adéquates pour la nucléation et la croissance des cristaux.

La nature des cations influe sur le rapport Si/Al de la charpente, l'introduction des cations organiques comme le tétraméthylammonium permet de préparer des zéolithes riches en silice [31].

III.3.6. Sources d'aluminium et de silice

La réactivité des sources de silicium et d'aluminium détermine l'évolution de la sursaturation dans le milieu et par conséquent, elle peut affecter la sélectivité de la synthèse. Souvent, l'emploi d'une stœchiométrie adéquate pour obtenir une zéolithe donnée est une condition nécessaire mais non suffisante.

Le type de sources de silice et d'aluminium est très important dans la synthèse des zéolithes, les zéolithes les plus métastables sont préparées avec les sources de Si et Al les plus réactives, ce qui est le cas des solides amorphes à grande surface et très divisés [30].

III.3.7. Mûrissement du gel

Le mûrissement du gel joue un rôle très important dans la synthèse de zéolithes en favorisant la formation des premiers nucléi. Parfois, il est nécessaire de laisser "mûrir" le mélange réactionnel avant de le porter à sa température de cristallisation. Cette opération consiste à laisser reposer le gel pendant une certaine durée à une température proche de la température ambiante. D'après Breck [9], lors de cette période, se produit une réorganisation chimique et structurale qui touche à la fois la phase solide et la phase liquide du gel.

III.3.8. Ensemencement

L'ensemencement du système par des cristaux de zéolithe, permet parfois de dépasser la période d'induction où se produisent les premières nucléations et donc d'augmenter la vitesse de cristallisation. Cette augmentation est d'autant plus grande que les cristaux introduits sont plus petits, donc de surface externe plus grande. Le produit obtenu est généralement plus pur parce qu'on l'aura favorisé du point de vue cinétique vis-à-vis de ses concurrents.

IV. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA ZEOLITHE DE TYPE Y

IV.1. Faujasite naturelle

Baptisée en l'honneur du minéralogiste faujas de sain-fond, la faujasite naturelle a été décrite pour la première fois par A. Damour [32] à partir d'un échantillon d'une roche provenant de Sasbach (région de Kaiserstuhl, en Allemagne).



Figure I.4. Faujasite naturelle [32].

Sa composition chimique la plus courante [12] qui peut présenter quelques variations, est :

$Na_{2}O\ Ca_{12}\ Mg_{12}\ (Al_{60}\ Si_{132}\ O_{384})\ 235\ H_{2}O$

Les atomes de silicium occupent en général 70% des tétraèdres constituant la charpente du cristal et dans certains cas seulement 64%. La charge négative de la charpente aluminosilicate (dont le rapport Si/Al atteint au plus la valeur de 2,7) est compensée par des cations alcalins comme le sodium et/ou alcalino-terreux comme le calcium. Il arrive parfois que le magnésium soit absent, mais d'une façon générale, la faujasite naturelle est l'une des quelques zéolithes les plus riches en magnésium comme l'offrétite, la mazzite et la ferriérite. Ce minerai rare ne fait l'objet d'aucun projet d'exploitation et a été, de ce fait, largement étudié en vue d'effectuer la synthèse de composés isostructuraux.

Les deux principaux composés synthétiques, qui présentent une structure analogue à celle de la faujasite naturelle, sont appelés zéolithe X et zéolithe Y. La distinction entre ces deux zéolithes repose sur la différence de composition chimique de la charpente aluminosilicate. Le rapport Si/Al de la zéolithe X varie de 1 à 1,5 ; celui de la zéolithe Y de 1,5 à 3 [9].

IV.2. Structure et composition de la zéolithe Y

La structure de la zéolithe Y (figure I.5) est similaire à celle de la faujasite naturelle, son réseau a une symétrie cubique à faces centrées et un groupe d'espace Fd3m avec un paramètre de maille variant de 24,30 Å à 24,85 Å suivant la valeur du rapport Si/Al.

L'unité de base de la structure de la zéolithe de type Y est un polyèdre octaédrique tronqué formé de 24 tétraèdres TO₄ (T = Si, Al). Ce cubo-octèdre à 6 faces carrées et 8 faces hexagonales, est appelé « cage sodalite » (ou cavité β). Les cages sodalites représentées sur les figures I.5 et I.6 sont reliées entre elles par l'intermédiaire de prismes à base hexagonale (figure I.7).

L'arrangement tétraédrique des cubo-octaèdres et des prismes hexagonaux délimite de grandes cavités, appelées supercages (ou cage α) de 13 Å de diamètre. Elles sont reliées entre elles par des ouvertures circulaires à 12 atomes T, de 7,4 Å de diamètre (figure I.8). Les petites cavités d'un diamètre de 6,6 Å communiquent avec les grandes cavités par des ouvertures hexagonales de 2,2 Å [7].

Cette suite de cavités constitue un réseau tridimensionnel ressemblant à une structure type diamant.

La structure de ce type de zéolithe est basée sur la même cage élémentaire que celle des zéolithes de type A et X. L'ouverture est plus grande que dans le cas des zéolithes de type A, offrant ainsi une possibilité d'adsorption de molécules plus larges. La différence entre les types X et Y réside dans la valeur du rapport Si/Al.



Figure I.5. Structure de la zéolithe Y.





Fig. I.6. Cage sodalite.

Fig. I.7. Unité D6R.

Fig.I.8. Canaux 7,4 Å (12T).

La maille élémentaire de la zéolithe Y a pour formule chimique :

M _{x/n} (AlO₂) _x (SiO₂)_{192-x} y H₂O

où M : est le cation de compensation de valence n ;

x : est le nombre d'atomes d'aluminium, compris entre 48 et 76 ;

y : est le nombre des molécules d'eau.

IV.3. Sites cationiques

Les zéolithes sont des aluminosilicates formés d'un réseau à trois dimensions. Le réseau renferme des tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 liés entre eux par les atomes d'oxygène partagés.

Les charges négatives provenant des substitutions isomorphes, résultant du remplacement de Si⁴⁺ par Al³⁺ au sein d'un certain nombre des motifs tétraédriques, sont compensées par des cations principalement alcalins situés en général dans les interstices de la structure. Les cations compensant les charges négatives du réseau sont échangeables par d'autres espèces cationiques. La charge négative résulte de la différence dans la valence entre les cations de silicium et d'aluminium et sera située sur un des anions de l'oxygène reliés à un cation daluminium. Généralement, la charge négative est compensée par les cations additionnels de compensation, comme le sodium Na⁺, Ca²⁺, etc..., suivant le type de zéolithe qui est généralement présent après la synthèse.

Dans la zéolithe hydratée de type Y, les cations sont situés de façon préférentielle dans les supercages.

Après déshydratation, ils sont localisés dans des sites bien déterminés [33] :

- **S(I)** : au nombre de 16, situés dans les prismes hexagonaux. Ils sont généralement occupés par les cations qui préfèrent la coordinence la plus élevée.
- S(I'): au nombre de 32, déplacés le long de l'anneau vers la cage β .
- S(II) S(II') : au nombre de 32, situés sur l'axe de l'anneau à 6 oxygènes du motif sodalite non engagé dans le double anneau, le site II' est à l'intérieur du motif sodalite, le site II légèrement à l'extérieur.
- S(III): au nombre de 48, en contact avec les faces carrées des cubo-octaèdres, occupés uniquement lorsque la teneur en Al est assez grande pour que tous les sites précédents soient occupés.

Ces sites ne peuvent tous être occupés au même moment en raison du nombre limité de cations. D'autre part, certaines configurations sont impossibles à cause d'effet répulsif entre les cations : des sites I et I' voisins ne peuvent être occupés simultanément.

Les principaux sites cationiques de la zéolithe Y dénommés S(I), S(II), S(I') et S(II') et S(III) sont présentés dans la figure I.9. La répartition des sites dans la zéolithe Y déshydratée est présentée dans le tableau I.4.



Figure I.9. Empilement des motifs sodalites et emplacement des sites cationiques dans la zéolithe Y.
Zéolithe	S(I)	S (I')	S(II)
Na-Y	7,5 Na ⁺	19,5 Na ⁺	30 Na ⁺

Tableau I.4. Répartition des sites dans la zéolithe Na-Y déshydratée [34].

Le Tableau I.5 récapitule le nombre et la position des sites cationiques, ainsi que le nombre de cavités par maille élémentaire.

Sites	Cavités	Nombre de cavités par maille	Nombre de sites par cavité	Nombre de sites par maille
Ι	Prismes hexagonaux	16	1	16
Ι'	Sodalite	8	4	32
II	Supercage	8	4	32
П'	Sodalite	8	4	32

Tableau I.5. Nombre et positions des sites cationiques [33,35].

IV.4. Synthèse de la zéolithe Y

La synthèse hydrothermale de la zéolithe Y qui s'inspire fortement des conditions naturelles : c'est-à-dire en milieu aqueux, pour des températures voisines de 100°C, est réalisée dans un réacteur fermé sous autoclave où la pression s'autorégule à une valeur correspondant à la pression de vapeur saturante de l'eau pour une température donnée. Cette dernière varie entre 80 et 200 °C. La synthèse hydrothermale nécessite la réunion d'un certain nombre de conditions [9,30] :

- le choix des réactifs est primordial car le mélange des précurseurs doit conduire à la formation d'un gel.
- le pH du milieu est maintenu élevé par ajout d'une base forte, sous forme d'hydroxydes alcalins, par exemple l'hydroxyde de sodium.
- les constituants du gel présentent un haut degré de sursaturation, conduisant à la nucléation de cristallites.

La préparation de ces zéolithes repose sur la cristallisation par voie hydrothermale d'un gel d'oxydes de type Na₂O, Al₂O₃, SiO₂, H₂O, à des températures proches de 100°C. Cet hydrogel est préparé à partir de sources de silice colloïdale sous forme de sol aqueux [36] ou de silice amorphe [37] et de sources d'aluminium de réactivités différentes [38]. Certains auteurs [39] ont observés qu'un mûrissement de 24 heures permet de diminuer par un facteur 5 la période d'induction. L'utilisation de systèmes comprenant la triéthanolamine a permis la préparation par synthèse directe de grands cristaux de zéolithe Y [40]. Cet agent complexe fortement l'aluminium en solution puis le libère lentement, ce qui limite la nucléation dans le système. L'incorporation d'un structurant organique dans le gel de synthèse a permis d'obtenir une zéolithe Y avec un rapport Si/Al plus élevé [41].

Les zéolithes de type Y ont été synthétisées également à partir de solutions aqueuses homogènes d'aluminosilicate de sodium [42].

Les zéolithes de type Y ont été aussi préparées en utilisant, soit la technique d'ensemencement du milieu réactionnel par des cristaux de zéolithes [43], soit la méthode dite par nucléation [44].

La détermination des conditions exactes de synthèse, par voie hydrothermale, d'une zéolithe donnée reste difficile à établir à priori, car les paramètres régissant ce type de synthèse sont nombreux (nature des précurseurs, préparation et vieillissement du gel, pH du milieu, chauffage), interdépendants et souvent difficilement contrôlables.

IV.5. Echange ionique dans la zéolithe Y

La zéolithe Y est une forme synthétique de la faujasite minérale. Elle a un rapport Si/Al plus élevé que celui de la zéolithe X et nécessite par conséquent moins de cations pour compenser les charges des atomes d'aluminium que la zéolithe de type X.

Cas des cations monovalents

L'étude de l'échange ionique de la zéolithe Na-Y par des cations monovalents [34] a montré qu'aux forts taux d'échange, l'ordre des affinités des trois ions alcalins les plus petits pour la zéolithe Y est le suivant : Cs > K > Li. Il indique une sélectivité des petites cavités pour ces cations d'autant plus grande que le rayon ionique est plus petit, c'est-à-dire que la compensation des charges est meilleure.

Cas des cations divalents

Grâce à une charge plus grande, les cations divalents déplacent les cations monovalents, ainsi les cations divalents accompagnés d'un cortège de molécules d'eau se stabilisent sur les sites SI', SII et SII' avec une préférence pour les sites SI' [35].

La position des cations dans des zéolithes de type Y échangées a été étudiée : les ions Cu²⁺ sont localisés dans les sites SI' et les molécules d'eau dans les sites SII' et SII. Dans le cas particulier d'un échange avec les ions Ni²⁺; ces derniers se répartissent dans la zéolithe Y déshydratée suivant les proportions de 12 ions Ni²⁺ dans les sites SI, un ion dans les sites SI' et 21 ions dans les sites SII, par contre dans une zéolithe Y hydratée seulement 3,5 ions Ni²⁺ occupent les sites SI ainsi une migration vers les sites SI', plus stable, lors d'une déshydratation poussée est constatée [8].

IV.6. Propriétés et applications industrielles des zéolithes de type Y

Les zéolithes de type Y sont parmi les zéolithes les plus utilisées en catalyse, notamment pour la conversion d'hydrocarbures, et ceci grâce à une structure à large pores permettant l'adsorption d'une grande variété de molécules, mais aussi une stabilité thermique remarquable permettant d'effectuer de multiples modifications structurales selon les conditions de réaction.

A partir de la forme **NaY** (forme synthétique), un grand nombre de variétés de solides possédant des propriétés catalytiques différentes et nécessaires pour d'éventuelles applications industrielles peuvent être préparées par échange du sodium par des cations, en particulier des métaux de transition.

La zéolithe de type Y a été employée dans diverses réactions chimiques et pétrochimiques telles que :

- L'isomérisation d'hydrocarbures [45] ;
- Le craquage catalytique [46] ;
- L'hydrocraquage [23] ;
- La dismutation du toluène [47].

V. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA ZEOLITHE DE TYPE LTA

V.1. Description de la zéolithe LTA

La première synthèse de zéolithe de type A (LTA : Linde Type A) a été effectuée par Milton et coll. [48] en 1954 (Union Carbide Corporation de la Division Linde). La zéolithe de type structural LTA a été obtenue par Reed et coll. [49] en1956. La zéolithe de type A qui n'a pas d'équivalent naturel a une structure cristalline formée d'une charpente aluminosilicate anionique, neutralisée par des cations alcalins ou alcalino-terreux. Différentes zéolithes de structure LTA ont été synthétisées à partir de gels, impliquant principalement des cations monovalents (Na⁺, K^{+,} Ag⁺, ...), divalents (Ca²⁺) ou même plusieurs cations (Ca²⁺, Na⁺) par exemple pour différents rapports Si/Al [50,51]. Les zéolithes de type A ont été synthétisées également à partir de solutions aqueuses homogènes d'aluminosilicate de sodium [36].

Les zéolithes de type A sont formées par l'empilement, par le biais des faces carrées, de deux types de polyèdres, à savoir les prismes à base carrée (doubles cycles à 4 tétraèdres) et les cuboctaèdres. La structure de ce type de zéolithe est basée sur la même cage élémentaire que celle des zéolithes de type X et Y qu'on appelle cage sodalite, constituée de polyèdres comportant huit faces hexagonales et six faces carrées (Figure I.10). Chaque point du cristal représente un atome Si ou Al et chaque liaison représente la présence d'un atome d'oxygène. Les cages élémentaires ainsi définies sont organisées selon une structure cubique. A titre d'exemple, les structures de la sodalite (SOD), de la zéolithe A (LTA) et de la faujasite (FAU). Celles-ci sont toutes basées sur l'association de la même cage élémentaire, constituée de polyèdres à faces hexagonales et carrées (Figure I.11). Elles ne diffèrent que par des unités de construction secondaire (SBU : Secondary Building Units) du type doubles cycles à 4 tétraèdres (D4R) ou doubles cycles à 6 tétraèdres (D6R).



Figure I.10. Représentations de la cage sodalite (cage β).



Figure I.11. Exemples de structures zéolithiques SOD, LTA et FAU.

V.2. Structure et composition chimique de la zéolithe A

La zéolithe de type A est formée par un agencement de cages sodalites, mais les unités sodalites sont agencées par leurs faces carrées (Figure I.12). C'est un agencement par doubles anneaux à quatre tétraèdres ce qui est différent de l'agencement compact de la sodalite, où les cages sodalites partagent leurs faces. Chaque cage sodalite (cuboctaèdre) est reliée à six autres par des prismes à base carrée (figure I.13.a). Une telle disposition conduit à une structure cubique ou apparaissent deux types de cavités. Les grandes cavités formées ont un diamètre de 11,4 Å (figure I.13.b) et communiquent entre elles par des ouvertures octogonales (canaux) de 4,1 Å de diamètre. Les petites cavités d'un diamètre de 6,6 Å communiquent avec les grandes par des ouvertures hexagonales de 2,5 Å [7].

La structure présente un système tridimensionnel de canaux interconnectés parallèles aux directions (100) (Figure I.12). Les ouvertures sont composées de cycles à huit tétraèdres de 4,1× 4,1 Å (figure. I.13.c). La zéolithe A est une zéolithe à petits pores (le terme petits pores indique des structures zéolithiques avec des anneaux à 8).

La zéolithe de type structural LTA cristallise dans le système cubique simple (groupe d'espace Fm3c) avec un paramètre de maille a = 24,61 Å ($\alpha = 90^{\circ}$) [7,49].

La zéolithe A possède une cavité interne de diamètre 11,4 Å. Dans le cristal, ces cavités sont alignées et alternent avec des canaux de 4,1 Å, qui est la dimension de ce tamis moléculaire. Une telle zéolithe est donc perméable à toute molécule étrangère de diamètre inférieur à cette dimension.



Figure I.12. Structure de la zéolithe de type LTA

(Les cages sodalites sont assemblées par les faces carrées).



Fig. I.13.a. Unité D4RFig. I.13.b. Supercage (cage α)Fig. I.13.c. Dimension des
canaux de la zéolithe A

La maille élémentaire de la zéolithe de type LTA a pour formule chimique :

Na₁₂ [(AlO₂)₁₂ (SiO₂)₁₂] 27 H₂O

Pour une zéolithe de type A, le rapport Si/Al est proche de 1. Ainsi la charge globale du cube est de -12, et peut recevoir jusqu'à 12 cations compensateurs monovalents. La position de ces cations dépend de leur nature, mais les sites sont en général placés au voisinage des fenêtres d'accès rétrécissant ainsi l'ouverture.

V.3. Les sites cationiques

Les différents cations de compensation de la zéolithe A, en absence d'eau, peuvent occuper trois sortes de sites [53] :

- Les sites I : sont situés sur l'axe ternaire au voisinage de l'anneau à six oxygènes du motif sodalite. On compte huit sites I par cavité α occupé préférentiellement par des cations bi et trivalents (Figure I.14). Selon la nature du cation et de sa taille, le site I peut être localisé dans le plan de fenêtres à six oxygènes, ou bien décalé par rapport à celle-ci, soit vers la cavité α, ou vers la cavité β;
- Les sites II : se trouvent face à l'anneau des quatre oxygènes du double anneau de tétraèdres joignant les motifs sodalites dans un plan de symétrie de la cavité α. Il existe douze positions de ce type par cavité α, mais une seule est occupée au maximum, entrainant une incertitude sur la position spatiale de ce type de site ;
- Les sites III : sont localisés dans l'anneau à huit oxygènes (fenêtres) qui relie deux cavités α entre elles et chacune comporte six positions cristallographiques III. Mais comme chaque site III est commun à deux cavités, on a au total trois sites III par cavité α ou par maille cristallographique. Généralement, les cations monovalents occupent ce type de site.



Figure I.14. Position des sites cationiques dans la maille de la zéolithe A.

V.4. Echange ionique dans la zéolithe A

Les zéolithes possèdent des propriétés particulières dues à leur structure tridimensionnelle ouverte. Du fait de la coordinence 4 que prend l'aluminium, la charpente aluminosilicate est porteuse de charges négatives qui sont compensées par des cations métalliques alcalins ou alcalinoterreux.

La grande capacité d'échange d'ions des zéolithes, a fait de ces solides, des matériaux de choix pour résoudre les problèmes de pollution liés à l'utilisation des phosphates dans les formulations de détergents. La zéolithe A (LTA) est toujours utilisée comme adoucissant dans les détergents [18].

L'échange ionique représente également une voie facile pour modifier les propriétés des zéolithes. Le nombre, la taille et la position des ions interchangeables présents dans la structure zéolithique ont une grande influence sur le diamètre et la forme des pores et modifient les propriétés d'adsorption de ces matériaux. Parmi ces propriétés on peut citer, l'ajustement de leurs propriétés d'adsorption, en augmentant ou en diminuant les dimensions des pores par exemple, la zéolithe A sodique présente des canaux de 4 Å d'où son nom de zéolithe 4A ; échangée au calcium (présent en quantité moindre du fait de la bivalence de l'ion Ca²⁺) la dimension des pores atteint 5 Å (ce sera une zéolithe 5A), tandis que l'échange des cations Na⁺ par des cations K⁺ conduit à la zéolithe 3A et réduit l'ouverture des pores à environ 3 Å [54].

V.5. Propriétés et applications de la zéolithe A

La principale application de la zéolithe de type A est dans la détergence comme adoucisseur de l'eau, en échangeant les ions calcium et magnésium de l'eau contre les ions sodium de la zéolithe ; la zéolithe A intervient quasi exclusivement comme agent de substitution partiel des polyphosphates de sodium dans les lessives [18,55].

La remarquable affinité des zéolithes pour l'eau, les a fait utiliser en premier lieu dans l'industrie, pour la déshydratation très poussée des gaz et des liquides. L'adsorption se fait par des interactions dipolaires entre la zéolithe et des molécules ayant une taille adéquate pour entrer dans les pores et rester dans les cavités. Cette sélectivité de forme et/ou de taille de la part des zéolithes de type A et X est utilisée comme par exemple lors du processus de séparation entre les gaz et les hydrocarbures. Il est possible de moduler cette sélectivité en faisant varier la taille des cavités et des pores, en jouant sur la nature du cation structurant lors de la synthèse (régulation de l'humidité dans les doubles vitrages, élimination de H₂S des fumées d'usines, élimination des produits sulfurés présents dans certaines fractions pétrolières). Les zéolithes les plus utilisées sont : Na-X (FAU), Na-A (LTA), Ca-A (LTA) [16].

Le domaine d'application s'est largement étendu à :

- La séparation d'oléfines et de paraffines [46].
- La séparation n/isobutane se fait sur la zéolithe A [16,46].
- L'élimination du CO₂, SO₂ dans des gaz [23].
- La déshydratation et la purification de gaz et de liquides [45].
- Procédé de séparation de l'air (production d'oxygène de haute pureté) [20].

Références bibliographiques

[1]. J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K.S.W. Sing and K. K. Unger; *Pure and Applied Chemistry*, **66**,8 (1994) 1739-1758.

[2]. S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna and O. Terasaki; Nature, 416, 6878 (2002) 304.

[3]. A.F.Cronstedt; A. Kongl. Svenka Vetenskaps, Akademines Handlingar, Stockholm, 17 (1756) 120.

[4]. C. S. Cundy et P. A. Cox, *The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time, Chemical Reviews,* 103 (2003) 663-701.

[5]. R.L. Hay, Stud. Surf. Sci. Catal. 28 (1986) 35.

[6]. J. Weitkamp, "Zeolites and catalysis", Solid State Ionics, 131 (2000) 175-188.

[7]. C. Baerlocher, Meier, L.B. McCusker, D.H. Olson, "Atlas of Zeolite Framework Types", 6th Edition, Elsevier, Amsterdam (2007).

[8]. A.Martucci, M.Sacerdoti, G.Cruciani, C.Dalconi, European Journal of Mineral., 15 (2003) 485.

[9]. D.W. Breck, "Zéolites Molecular Sieves- Structure chemistry and use", John Wiley. Interscience, New York, (1974).

[10]. A. Dyer, "An Introduction to Zeolite Molecular Sieves", John Wiley and Sons, Chichester (1988) 149.

[11]. R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, "Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials", Wiley-Interscience (2007).

[12]. D.S. Coombs, A. Alberti, T. Armbruster, G. Artioli, C. Colella, E. Galli, J. D. Grice, F. Liebau, J.A. Metarino, H. Minato *"European Journal of Mineralogy"*, **10** (1998) 1037.

[13]. R.M. Barrer, et P.J. Denny, J. Chem. Soc., (1961) 971.

[14]. R. Aiello, J. B. Nagy, G. Giordano, A. Katovic and F. Testa, *Isomorphous substitution in zeolites, Comptes Rendus de Chimie*, 8 (2005) 321-329.

[15]. A. Corma, F. Rey, J. Rius, M. J. Sabater, S. Valencia, Nature, 431 (2004) 287.

[16]. J.B.Nagy, P.Bodart, "Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials", Deca Gen Ltd., Szeged (1998).

[17]. N. F. Chelishchev "*Natural Zeolites : Occurrence, Properties, Use*", International Committe on Natural Zeolites, Ed. Ming, D. W. Mumpton, A. Brockport, New York(1995) 525.

[18]. H. Upadek, B. Kottwitz, B. Schreck, Tenside Surfact. Det., 33 (1996) 385.

[19]. V.J. Inglezakis and S.G. Poulopoulos, "Adsorption, Ion Exchange and Catalysis", Elsevier, (2007).

[20]. J. Cornier, J. M. Popa, M. Gubelmann, *Industrial Applications of zeolites*, L'actualité Chimique, Nov-Déc (1992).

[21]. W. Schmidt, "Handbook of porous solids", Ed. F.Schüth, K. S. W.Sing, J.Weitkamp., WILEY-VCH, Weinheim, vol II (2002) 1087.

[22]. O. Talu, J.Li, R. Kumar, P.M. Matthias; Gas purification and separation, 10 (1996) 149.

[23]. C. Marcilly, Oil and Gas Science and Technology, Rev. I.F.P. 56 (2001) 5, 499.

[24]. G.H. Kühlin: *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*, J. Weitkamp, L. Puppe (Eds) Springer, Berlin, (1999) 81-196

[25]. C. Marcilly, J. Catal. 216 (2003) 47.

[26]. A. A. G. Tomlinson; "Modern Zeolites, structure and function in detergents and petrochemicals", Materials Science Foundations, Ed. M. Magini, F. H. Wöhlbier, TransTech Publications Ltd., 3 (1998).

[27]. B. Notari "Innovation in zeolite materials science", Stud. Surf. Sci. Catal., Ed. P.J. Grober, W. J. Mortier, E. F. Vansant, G.Schultz-Ekloff, Elsevier, Amsterdam, 37 (1987) 413.

[28]. T. Maesen, B. Marcus, Stud. Surf. Sci. Catal., 137 (2001) 1.

[29].C. Marcilly, Revue de l'Institut Français du Pétrole, 39 (1984) 2,189.

[30]. R.M. Barrer, Hydrothermal Chemistry of Zeolites, Academic Press, London, (1982).

[31]. I. Petrovic, A. Navrotsky, M. E. Davis et S. I. Zones, *Thermochemical study of the stability of frameworks in high silica zeolites, Chemistry of Materials,* 5 (1993) 1805.

[32]. A. A. Damour, Mines Ser., 4 (1842) 1, 395.

[33]. W. J. Mortier, *Compilation of Extra Framework Sites in Zeolites*, Butterworths, London, (1982) 67.

[34]. W.J. Mortier, J.J. Pluth, J.V. Smith, *Natural Zeolites*, L.B. Sand, F.A. Mumpton, (Eds.), Pergamon, Oxford, (1978) 53.

[35]. M. Guisnet, M. Rumeau, B. Tyburce, Journ. Chem. Phys., 83, (4) (1986) 255.

[36]. P. Wenqin, S. Ueda, M. Koizumi, Proceedings of the 7th International Conference on Zeolites, (1986) 177.

[37]. F. Hamidi, Synthèse et caractérisations physico-chimiques des zéolithes du type A, X et Y ; Thèse de Magister, Université d'Oran, (1991).

[38]. A. Nastro, F. Grea, D. T. Hayburst, F.Testa, F. Aiello and L.Toniolo, "Zeolite" Facts, Figures, Future (Elsevier, Amesterdam), (1989) 321.

[39]. Y. Kubota, M. M. Helkamp, S. I. Zones, M. E. Davis, *Microporous And Mesoporous Materials*, 6 (1996) 213.

[40]. S. Qiu, J. Yu, G.Zhu, W. Pang, R. Xu, Microporous And Mesoporous Materials, 21(1998) 245.

[41]. S. Fechiche, M. Valcheva, D.E.W. Vaughan, J. Warzywoda, J. Cryst. Growth, 222 (2001) 801.

[42]. S. Ueda, N. Kageyama, M. Koizumi, The American Mineralogist 65 (1980) 1012.

[43]. E.C. Novella, Annales de chimie, (1980) 76, 276.

[44]. S. Kasahara, K. Itabashi et K. Igawa, *Proceedings of the 7 th International Conference on Zeolites* (1986)185.

[45]. T. Molet, J.V Sanders, Metals Forum, 6, (3), (1983) 161

[46]. D.E.W. Vaughan, *the Properties of Zeolites*, R.P. Townend (Ed.), London, Spec. Pub. 33, Chem. Soc., (1980).

[47]. C. D. Chang, Catal. Rev.-Sci. Eng., 25 (1983) 1.

[48]. R.M. Milton, Union Carbide Corporation U.S. Pat. N° 2882243 (1953).

[49]. T.B. Reed et D.W.Breck, "Crystalline zeolites".II. "Crystal structure of synthetic zeolite, type A", Journal of the American Chemical Society, 78 (1956) 5972-5977.

[50]. R.M. Milton, "Molecular Sieves ", Soc. of Chem. Ind., London, (1968) 199-203.

[51]. R.M. Barrer, Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves, New York, Academic Press, (1978).

[52]. A. Pereyron, Thèse Dr. Ingénieur, Mulhouse (1971).

[53]. M. Guisnet, P. Magnoux, D. Martin, Stud. Surf. Sci. Catal., 111 (1997) 1.

[54]. L. D. Rollman and E. W. Valyocisk, *Inorganic Syntheses*, John Wiley and Sons, New York, 22 (1981) 61.

Chapitre II

Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation

I. INTRODUCTION

D'une manière générale, les zéolithes s'obtiennent par synthèse hydrothermale entre 80 et 200 °C environ, à des pH basiques (11-14) ou proches de la neutralité (5-9). Elles peuvent être synthétisées selon les méthodes suivantes : la méthode de cristallisation directe, la méthode de mûrissement des gels, la méthode d'ensemencement et la méthode de germination. Nous décrirons dans ce travail, seulement les deux premières méthodes qui ont été utilisées dans la préparation de nos échantillons de zéolithes. Les produits obtenus seront caractérisés par différentes techniques d'analyse qui seront également décrites dans ce chapitre.

II. METHODES DE SYNTHESE

II.1. Méthode de cristallisation directe

Méthode fréquemment utilisée dans la synthèse des zéolithes [1]; elle consiste en la cristallisation d'un mélange réactionnel appelé (hydrogel) ou plus simplement gel, contenant une source d'aluminium (aluminate de sodium), une source de silicium (silice colloïdale), un agent minéralisateur (hydroxyde de sodium) et un solvant (eau déminéralisée) permettant la solubilisation des espèces du gel et leur transfert vers les cristaux en cours de croissance, et des espèces structurantes (cations alcalins).

Le mélange obtenu, après homogénéisation à température ambiante, est porté à la température de cristallisation pendant quelques heures à plusieurs jours, sous pression autogène.

II.2. Méthode de mûrissement

Dans cette méthode, le mélange réactionnel contenant la source de silice et la source d'alumine est laissé mûrir pendant une certaine durée à une température inférieure à celle de la cristallisation. Il se produit alors une réorganisation chimique et structurale qui touche la phase solide et la phase liquide du gel réactionnel. On notera à titre d'exemple qu'une zéolithe de type Y nécessite un vieillissement de 24 heures sous agitation avant d'être portée à sa température de cristallisation. Plusieurs travaux [2,3] ont montré que le vieillissement du gel a un effet catalytique sur la cinétique de cristallisation et sur la nature des phases formées.

II.3. Produits utilisés

Les principaux produits utilisés au cours des synthèses des zéolithes de type Y et LTA sont regroupés avec leurs caractéristiques dans le Tableau II.1. Le solvant utilisé est l'eau déminéralisée d'une grande pureté limitant ainsi l'introduction d'ions alcalins ou alcalino-terreux provenant du solvant.

		Pourcentage en poids				
Réactifs	Fournisseur	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	H ₂ O	
Silice colloidale (Ludox AS-40)	Sigma Aldrich	40				
Silice fumée	Alfa Aesar	99,8	-	-	-	
Silice précipitée	Rhône Poulenc	93,5	0,35	0,1	6	
Aluminate de sodium	Riedel de Haên	-	54	41	5	
Soude en pastilles	Prolabo	NaOH > 98%				

Tableau II.1. Caractéristiques des produits utilisés.

II.4. Préparation du gel et synthèse hydrothermale de la zéolithe de type Y

La première étape consiste en la préparation du gel ; après dissolution de la soude dans l'eau déminéralisée, l'aluminate de sodium est introduit dans cette solution, on ajoute ensuite la source de silice par petites quantités et sous forte agitation, afin d'éviter la formation de grumeaux.

La seconde étape concerne le mûrissement du gel ; le gel ainsi formé, est maintenu sous agitation à température ambiante pendant une durée de 24 heures afin d'homogénéiser le gel avant le traitement hydrothermique. La troisième étape correspond à la cristallisation de l'hydrogel ; au terme de la période de mûrissement, le gel est transféré dans un autoclave en acier inoxydable revêtu d'une chemise en téflon. Ce dernier est placé dans une étuve réglée à la température de cristallisation. La cristallisation du gel est effectuée à 90 °C pendant 3 jours, sous pression autogène.

En fin de synthèse, l'autoclave est refroidi à l'eau. Le mélange obtenu qui se présente sous la forme d'une phase solide et d'une phase liquide est filtré, afin de récupérer la phase solide. Cette dernière est lavée plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à la quasi-neutralité des eaux de lavage pour éliminer toutes traces d'espèces dissoutes (pH final proche de 9). Elle est ensuite séchée à 80 °C pendant 24 heures.

Le protocole de synthèse de la zéolithe de type Y est schématisé dans la Figure II.1

II.5. Préparation du gel et synthèse hydrothermale de la zéolithe de type A

Le protocole opératoire adopté est comme suit :

- On prépare deux solutions, une solution A (solution de silicate de sodium) et une solution
 B (solution d'aluminate de sodium) :
- Solution A : on dissout, sous agitation, les pastilles de soude dans l'eau déminéralisée, puis on ajoute à cette solution la source de silice ; le mélange est maintenu sous agitation pendant quelques minutes.
- Solution B : on prépare une solution de soude, puis on ajoute sous agitation la solution d'aluminate de sodium. La solution est agitée pendant quelques minutes.
- On verse la solution B dans la solution A, le mélange ainsi formé, est soumis à une homogénéisation pendant 30 minutes à la température ambiante;

Les mélanges réactionnels sont transférés dans des autoclaves en acier inoxydable chemisés de téflon, puis chauffés à 80 °C pendant 24 heures sans agitation.

Les produits de synthèse, ainsi récupérés, sont filtrés, lavés avec l'eau distillée jusqu'à neutralisation (pH= 9) et ensuite séchés dans une étuve à 80 °C pendant 24 heures.

Le protocole de synthèse de la zéolithe de type LTA est schématisé dans la figure II.2.



Figure II.1. Organigramme de synthèse de la zéolithe de type Y.



Figure II.2. Organigramme de synthèse de la zéolithe de type A.

III. TECHNIQUES UTILISEES POUR LA CARACTERISATION

Dans le but d'identifier les structures des zéolithes synthétisées et prévoir leur comportement ultérieur dans les différentes applications industrielles, il est nécessaire de procéder à une caractérisation complète et précise. Si, à l'issue de cette caractérisation, les propriétés obtenues ne sont pas conformes à celles recherchées, il faudrait alors les modifier en faisant varier l'un des paramètres de synthèse, comme par exemple : la composition du mélange réactionnel, la méthode de synthèse ou la nature des réactifs utilisés.

Les techniques d'analyses utilisées dans le présent travail pour la caractérisation des zéolithes synthétisées sont : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge (FTIR), l'analyse chimique par microsonde électronique et l'analyse par volumétrie d'adsorption d'azote.

III.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Un solide cristallisé donne lieu à une diffraction des rayons X dans des directions caractéristiques de ses distances interréticulaires. Les méthodes expérimentales consistent en la mesure de l'angle de diffraction.

La diffraction des rayons X est basée sur la loi de Bragg.

La loi de Bragg s'écrit : $2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$

où :

 d_{hkl} : distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl en Å;

 $\boldsymbol{\theta}$: angle de Bragg ;

 λ : longueur d'onde du rayonnement en Å.

Cette technique est rapide, non destructive et nécessite la mise en jeu d'une faible masse d'échantillon (~30 mg). Elle est systématiquement utilisée pour identifier les phases cristallines présentes dans le solide. Elle permet de suivre l'évolution de la maille élémentaire et de la cristallinité. Elle est largement utilisée pour l'étude du processus de cristallisation des zéolithes et permet de déterminer rapidement la nature cristallographique du solide.

Les diffractogrammes des rayons X des zéolithes de type Y et LTA sont présentés respectivement dans les tableaux II.2 et II.3.

Tableaux II.2. Diffractogramme des rayons X de la zéolithe de type Y [5].

FAU Y à changer

CHEMICAL COMPOSITION: [Si192O384]

REFINED COMPOSITION: [Si_{188.16}O₃₈₄]

CRYSTAL DATA: $Fd\overline{3}m$ (No. 227) origin at centre ($\overline{3}m$) a = 24.2576 Å b = 24.2576 Å c = 24.2576 Å $\alpha = 90^{\circ}$ $\beta = 90^{\circ}$ $\gamma = 90^{\circ}$ Neutron Rietveld refinement, $R_{exp} = 0.022$, $R_{wp} = 0.031$

REFERENCE: J. J. Hriljac, M. M. Eddy, A. K. Cheetham, J. A. Donohue and G. J. Ray, J. Solid State Chem. 106 66–72 (1993).

h	k	l	2θ	d	M	$I_{\rm rel}$	h	k	l	2θ	d	M	$I_{\rm rel}$	h	k	l	2θ	d	M	$I_{\rm rel}$
1	1	1	6.31	14.005	8	100.0	7	3	1	28.26	3.158	48	0.2	8	6	4	40.03	2.252	48	0.2
2	2	0	10.31	8.576	12	18.6	7	3	3	30.16	2.964	24	1.5	11	1	1	41.28	2.187	24	0.4
3	1	1	12.10	7.314	24	12.5	8	2	2	31.29	2.859	24	0.7	7	7	5	41.28	2.187	24	0.2
4	0	0	14.61	6.064	6	0.3	6	6	0	31.29	2.859	12	1.9	8	8	0	42.14	2.144	12	0.6
3	3	1	15.92	5.565	24	16.0	7	5	1	31.95	2.801	48	0.5	9	7	1	42.66	2.119	48	0.1
4	2	2	17.91	4.952	24	0.1	5	5	5	31.95	2.801	8	4.4	10	6	0	43.51	2.080	24	0.1
5	1	1	19.01	4.668	24	4.3	8	4	0	33.03	2.712	24	1.2	9	7	3	44.01	2.058	48	0.1
3	3	3	19.01	4.668	8	0.2	7	5	3	33.66	2.663	48	0.5	11	3	3	44.01	2.058	24	0.5
4	4	0	20.71	4.288	12	6.4	8	4	2	33.87	2.647	48	0.1	10	6	2	44.18	2.050	48	0.2
5	3	1	21.67	4.100	48	0.3	6	6	4	34.69	2.586	24	2.4	12	0	0	44.84	2.021	6	0.3
4	4	2	21.98	4.043	24	0.1	9	3	1	35.29	2.543	48	1.0	8	8	4	44.84	2.021	24	0.7
6	2	0	23.19	3.835	24	1.3	8	4	4	36.28	2.476	24	0.3	9	7	5	46.61	1.948	48	0.1
5	3	3	24.06	3.699	24	7.6	7	5	5	36.87	2.438	24	0.2	12	4	2	48.03	1.894	48	0.1
4	4	4	25.44	3.501	8	0.3	8	6	2	37.82	2.379	48	0.2	8	8	6	48.03	1.894	24	0.2
5	5	1	26.24	3.397	24	1.2	9	5	1	38.38	2.345	48	0.1	10	8	2	48.65	1.872	48	1.1
6	4	2	27.52	3.242	48	4.6	6	6	6	38.57	2.334	8	1.1							

Tableau II.3. Diffractogramme des rayons X de la zéolithe de type A [5].

 $\begin{array}{l} COMPOSITION: Na_{96}Al_{96}Si_{96}O_{384}(H_2O)_{216}\\ CRYSTAL \ DATA: Cubic \ Fm3c \ (226) \end{array}$

A = 24.61 b = 24.61 c = 24.61 α = 90.00 β = 90.00 γ = 90.00

20	d	I rel	h k l	20	d Iı	rel l	h k l	20	d I	rel h k l	
07.18	12.305	5 100	200	33.37	2.685 1	1.90	8 4 2	49.71	1.834	1.7 10 8 4	
10.17	8.701	54.0	220	34.18	2.623 3	34.6	664	49.71	1.834	0.9 12 6 0	
12.46	7.104	25.4	222	35.75	2.512 6	5.90	8 4 4	51.45	1.776	0.7 8 8 8	
16.11	5.503	17.8	420	36.51	2.461 3	3.40	10 0 0	52.03	1.758	1.1 12 6 4	
17.66	5.023	1.30	422	38.00	2.368 1	1.50	10 2 2	52.59	1.740	9.3 10 10 0	
20.41	4.350	3.30	440	38.00	2.368 0	0.80	666	52.59	1.740	3.5 14 2 0	
21.36	4.160	2.30	531	40.14	2.247 2	2.10	10 4 2	52.59	1.740	0.6 10 8 6	
21.67	4.102	9.30	600	41.52	2.175 6	5.10	8 8 0	53.16	1.723	1.4 14 2 2	
21.67	4.102	16.8	442	42.19	2.142 3	3.90	10 4 4	54.27	1.690	0.7 14 4 0	
22.85	3.891	0.70	620	42.86	2.110 2	2.50	10 6 0	54.27	1.690	7.0 12 8 2	
23.99	3.710	46.3	622	42.86	2.110 1	1.10	866	54.83	1.674	0.9 14 4 2	
26.11	3.413	11.3	640	43.51	2.080 1	1.80	10 6 2	54.83	1.674	0.7 12 6 6	
27.12	3.289	43.3	642	44.16	2.051 8	8.00	12 0 0	56.46	1.630	3.2 10 8 8	
29.03	3.076	0.50	800	44.16	2.051 1	1.40	8 8 4	57.00	1.616	0.7 14 6 0	
29.94	2.984	23.1	820	44.80	2.023	0.70	12 2 0	57.53	1.602	6.1 14 6 2	
29.94	2.984	24.5	644	47.30	1.922	2.50	10 8 0	57.53	1.602	0.6 10 10 6	
30.83	2.900	3.20	660	47.30	1.922 2	2.00	886	58.59	1.575	3.4 12 10 0	
30.83	2.900	5.80	822	47.91	1.899 4	4.10	10 8 2				
32.54	2.751	9.40	840	49.11	1.855 1	1.20	12 4 4				

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Philips de type PW 1830 utilisant la radiation monochromatique K α du cuivre (λ =1.5418 Å).

L'identification des phases formées est faite à partir des diagrammes de diffraction de rayons X donnés dans la collection des diagrammes de poudre de diffraction des rayons X simulés pour les zéolithes [5], ceci par l'intermédiaire des distances interréticulaires et de l'intensité des raies de diffraction correspondantes. Les solides obtenus par filtration des prélèvements effectués dans le milieu de synthèse tout au long de la cristallisation ont été caractérisés par diffraction de rayons X.

La DRX permet aussi d'évaluer au cours et en fin de synthèse, le pourcentage de cristallinité par rapport à un échantillon étalon qui est considéré comme étant totalement cristallisé. Ce rapport est calculé en faisant le rapport de la somme des aires de certains pics caractéristiques de l'échantillon synthétisé à celle des aires des pics correspondant à l'échantillon étalon analysé dans les mêmes conditions que les échantillons synthétisés.

Le pourcentage de cristallinité de la zéolithe Y a été calculé en faisant le rapport de la somme des aires de certains pics caractéristiques de la zéolithe Y synthétisée (Tableau II.4) à celle des aires des pics correspondant à l'échantillon de zéolithe Y de référence (100% cristallin) analysé dans les mêmes conditions [4].

hkl	331	511	440	533
d	5,68	4,76	4,38	3,775

Tableau II.4. Pics caractéristiques de la zéolithe de type Y.

Le pourcentage de cristallinité de la zéolithe A a été calculé en faisant le rapport de la somme des aires de certains pics caractéristiques de la zéolithe A synthétisée (Tableau II.5) à celle des aires des pics correspondant à l'échantillon de zéolithe A de référence (100% cristallin) analysé dans les mêmes conditions [4].

hkl	311	320	321	410
d	3,714	3,417	3,293	3,987

Tableau II.5	. Pics	caractéristiques	de la	zéolithe	de type	LTA.
--------------	--------	------------------	-------	----------	---------	------

III.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage (MEB) est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Cette méthode permet de nous donner des informations sur la morphologie des cristaux ainsi que sur leur taille. Elle permet également de visualiser la texture du gel à partir duquel la zéolithe se forme.

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés à l'aide d'un microscope à émission de champ, type Hitachi S-4500. La métallisation des échantillons a été faite sous un vide de 0,05 mbar d'argon avec de l'or.

III.3. Analyses par microsonde électronique (EDAX)

L'analyse chimique des éléments Na, Si et Al a été faite à l'aide d'un microscope électronique à balayage type Cambridge Stereoscan 260 équipé d'une sonde d'analyse EDAX « Energy Dispersive X-ray fluorescence Analysis ».

La microsonde électronique permet par ailleurs de déterminer la concentration en différents éléments d'un ensemble de cristaux, ce qui est particulièrement intéressant pour l'analyse de solides polyphasés.

III.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge dans le domaine des vibrations fondamentales entre 200 et 1300 cm⁻¹, nous renseigne sur les caractéristiques structurales des zéolithes, en particulier des tétraèdres TO₄ (T = Si ou Al). Elle permet également de détecter la présence ou non des unités secondaires de construction dans la charpente.

Les analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ont été effectuées sur un spectrophotomètre Nicolet FTIR 320. Le spectre de transmission infrarouge est obtenu en utilisant la technique du cachet KBr : 40 mg d'échantillon de zéolithe sont additionnés et broyés avec 100 mg de KBr sec jusqu'à obtenir une poudre fine et homogène. La pastille est ensuite obtenue avec une presse.

Les pastilles sont analysées dans le domaine des fréquences de vibration du réseau, compris entre 4000 et 400 cm⁻¹. Les spectres IR des zéolithes mettent en évidence deux classes de vibrations [6] :

- Les vibrations internes des tétraèdres de la charpente TO₄ (T=Al ou Si) et sont communes à toutes les zéolithes. Elles sont en général insensibles à la topologie de la structure (arrangement des tétraèdres). Elles sont représentées par trois bandes d'absorption dont la plus intense se situe entre 950-1250 cm⁻¹ et les autres entre 650-720 cm⁻¹ et 420-500 cm¹.
- Les vibrations relatives aux liaisons externes entre les tétraèdres et qui sont sensibles à à l'agencement structural des unités secondaires de construction (S.B.U) de la charpente zéolithique : les unités cubiques, prismatiques et polyédriques (cage sodalite). Elles se présentent sur le spectre sous la forme de deux bandes : l'une de moyenne intensité située entre 500-600 cm⁻¹, indique la présence des doubles cycles D4R et D6R dans la charpente (doubles chaînes à 4 et à 6 tétraèdres) et celle localisée entre 300 et 420 cm⁻¹ correspond aux ouvertures des pores (cycles isolés SR de 4, 6 et 8 tétraèdres).
- D'autres bandes attribuées aux liaisons des unités structurales primaires se trouvent dans les régions comprises entre 750-800 cm⁻¹ et 1050-1150 cm⁻¹.

Le tableau II.6 donne les bandes de vibrations (en cm⁻¹) des zéolithes de type Y et LTA [6].

Vibrations internes	Elongation asymétrique	1250-950	
des tétraèdres TO ₄			
	Elongation symétrique	720-650	
	Déformation de liaison T-O	500-420	
Vibrations du squelette	Double cycle D4R ou D6R	500-650	
zeontinque	Ouvertures des pores	300-420	
	Elongation symétrique	750-820	
	Elongation asymétrique	1050-1150	

Fableau II.6.	Principales	vibrations IR	concernant	les zéolithes	FAU-Y	et LTA.
----------------------	--------------------	---------------	------------	---------------	-------	---------

III.5. Mesure de porosité par adsorption d'azote

L'analyse par volumétrie d'adsorption d'azote à 77 K permet d'évaluer la porosité du matériau (taille des pores, surface spécifique et volume poreux). Cette méthode est basée sur l'adsorption et la désorption de quantités bien définies de gaz inertes (N_2 ou Ar) sur la surface qu'il faut mesurer.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K ont été réalisées sur un appareil Micromeritics ASAP 2010. Avant analyse, les échantillons (~100 mg) sont dégazés à 250 °C pendant 15 h.

Le volume microporeux est calculé par la méthode t

$$t(\text{\AA}) = 0,354 \frac{V}{V_{m}} = f(\frac{P}{P_{o}})$$
 soit : $V = 2,82 V_{m} t(\text{\AA})$

On utilise la relation de Harkins & Jura pour établir les valeurs de t(Å):

$$t = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log(P/P_o)}\right]^{\frac{1}{2}}$$

avecP: pression d'équilibre de la vapeur $P_{o:}$ pression de vapeur saturante à 77 KV: volume d'azote adsorbé par gramme de solide V_m : volume de la monocouche d'azotet: épaisseur moyenne d'azote

En portant le volume de gaz adsorbé en fonction de l'épaisseur moyenne d'azote (notée t), les micropores étant saturés à P/P_o très faible, la courbe t coupe l'axe des ordonnées à une valeur de V égale au volume de gaz adsorbé. Ainsi nous pouvons déterminer le volume microporeux.

La surface spécifique est calculée par la méthode B.E.T [7] et ne nous sert que de valeur comparative. L'équation de Brunauer, Emmet et Teller (BET) s'écrit :

$$\frac{P}{V(P_{o} - P)} = \frac{1}{CV_{m}} + \left(\frac{C-1}{CV_{m}}\right) \frac{P}{P_{o}}$$

avec C : paramètre caractéristique de l'interaction entre la molécule d'azote et la surface. Il est lié à la chaleur d'adsorption de l'azote sur la surface par la relation :

 $C = \exp \left[\left(\Delta H_A - \Delta H_L \right) / RT \right]$ où ΔH_A représente la chaleur d'adsorption de l'azote et ΔH_L la chaleur de liquéfaction de l'azote (719,3 J/mol).

La surface spécifique (m² g⁻¹) est donnée par la relation :

$$S_{BET} = n N \sigma$$

avec **n** : nombre de moles de gaz contenues dans la monocouche, égal à V_m/V_{STP} V_{STP} : volume molaire d'azote **N** : nombre d'Avogadro (N = 6.023 10²³ molécules par mole) σ : surface couverte par la molécule d'azote adsorbée (σ = 0,162 nm² à 77 K).

Selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allure (Fig. II.3) : Les isothermes de type I, sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes.

Les isothermes de type II, au contraire, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

Les isothermes de type III, reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).

Les isothermes de type IV peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène.

Les isothermes de type V reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

Les isothermes de VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface énergiquement très homogène.



Figure II.3. Classification des isothermes selon Brunauer et coll. [7].

Références bibliographiques

[1]. D.W. Breck, "Zéolites Molecular Sieves- Structure chemistry and use", John Wiley. Interscience, New York, (1974).

[2]. Y. Kubota, M.M. Helkamp, S. I. Zones, M. E. Davis, *Microporous and Mesoporous Materials*, 6 (1996) 213.

[3]. A. Katovic, B. Subotic I. Smit, Lj. A. Despotovic, M. Ciric; *Zeolite Synthesis, ACS. Symposium*, Series Ed. M. L. Ocelli, H. E. Robson, Washington, 398 (1989) 124.

[4]. F. Hamidi, Thèse de magister, Université d'Oran (1991).

[5]. M.M.J. Treacy & J.B. Higgins, "Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites", 4th Revised Edition, Elsevier, (2001).

[6]. R. M. Barrer, E. Geidel, Ch. Penker & W. Pilz, Zeolites 17 (1996) 278.

[7]. S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 309.

Chapitre III

Influence des paramètres de synthèse sur la cristallisation de la zéolithe de type Y

I. INTRODUCTION

La nature et les propriétés de la zéolithe qui cristallise à partir d'un gel alcalin d'aluminosilicate peuvent dépendre des conditions de préparation de celui-ci. Ces conditions incluent l'état physique des réactifs, l'ordre d'addition des réactifs, et le temps de mûrissement du mélange.

La zéolithe de type Y, forme synthétique isostructurale de la Faujasite naturelle est obtenue par cristallisation hydrothermale d'un gel à des températures proches de 100 °C.

Dans ce chapitre, nous avons essayé d'optimiser les paramètres de synthèse de la zéolithe de type Y. Pour cela, nous avons étudié l'influence des rapports molaires Na₂O/Al₂O₃ et SiO₂/Al₂O₃, et nous avons examiné l'effet de l'ajout de cations métalliques au mélange de synthèse. Les matériaux obtenus sont caractérisés par plusieurs méthodes d'analyse en particulier celle de la diffraction de rayons X.

Dans cette partie de notre travail, nous présenterons et commenterons les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude des principaux paramètres affectant la synthèse de la zéolithe Y.

II. INFLUENCE DU RAPPORT NA₂O/Al₂O₃

L'étude de l'influence de ce paramètre a été faite en maintenant le rapport SiO_2/Al_2O_3 constant ($SiO_2/Al_2O_3 = 10$) et en faisant varier la quantité de NaOH.

Les synthèses sont effectuées à partir des compositions stœchiométriques molaires suivantes :

où
$$3,6 \le X \le 5,5$$

Dans tous les cas, la température de cristallisation est fixée à 90 °C et la durée de chauffage à 3 jours sous pression autogène. Le temps d'agitation est de 24 heures à température ambiante.

Les résultats de l'analyse par diffraction de rayons X des échantillons obtenus sont regroupés dans le Tableau III.1 et les diffractogrammes correspondants sont donnés sur les Figures III.1 à III.5.

Echantillon	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	Cristallinité Y (%)	Phases obtenues
E1	5,5		Р
E2	5,2		Y + P + amorphe
E4	4,8	73,42	Y + P
E5	4,5	91,15	Y + tr P
E6	4,2	98,71	Y
E7	4,0	95,87	Y
E8	3,6		Y + amorphe

Tableau III.1. Influence du rapport Na₂O/Al₂O₃.

L'identification des phases formées par diffraction des rayons X montre que le produit obtenu pour des rapports trop élevés de Na_2O/Al_2O_3 est constitué d'un mélange de deux zéolithes : la zéolithe de type Y et la zéolithe P. Une diminution de ce rapport conduit dans un premier temps à la formation d'une zéolithe de type Y pure et bien cristallisée, puis à un mélange de zéolithe Y et d'amorphe.

On remarque qu'une augmentation du rapport Na_2O/Al_2O_3 conduit à la formation de la phase la plus dense P, en passant par la phase métastable Y.

Les systèmes avec de faibles rapports Na₂O/Al₂O₃ sont mal cristallisés et aucune phase cristalline n'est formée dans des conditions de très faible alcalinité (OH⁻/Si \leq 0,3).

En milieu très alcalin (rapports Na₂O/SiO₂ très élevés), nous pouvons donc assister à la dissolution de la zéolithe elle-même et à la formation de phases stables très peu solubles en milieu basique [1]. Ceci s'explique par le fait que l'augmentation de l'alcalinité augmente la solubilité des espèces dans le milieu réactionnel, ce qui permet d'accroître la concentration des espèces aluminosilicates en solution, favorisant ainsi la nucléation de la zéolithe P. Donc pour des rapports Na₂O/Al₂O₃ très élevés, des phases thermodynamiquement plus stables se forment.

Dans les conditions définies par notre étude, la zéolithe Y pure et bien cristallisée avec le meilleur rendement en cristaux est obtenue pour un rapport $Na_2O/Al_2O_3 = 4,2$.



Figure III.1. Diffractogramme de rayons X du matériau synthétisé (E6).



Figure III.2. Diffractogramme de l'échantillon obtenu pour Na₂O/Al₂O₃ = 5,5 (E1).



Figure III.3. Diffractogramme de l'échantillon obtenu pour Na₂O/Al₂O₃ = 5,2 (E2).



Figure III.4. Diffractogramme du matériau obtenu pour Na₂O/Al₂O₃ = 4,5 (E5).



Figure III.5. Diffractogramme du matériau obtenu pour Na₂O/Al₂O₃ = 3,6 (E8).

III. INFLUENCE DU RAPPORT SiO₂/Al₂O₃

L'influence du rapport SiO_2/Al_2O_3 est très importante dans la synthèse des zéolithes en général parce qu'elle affecte le rapport Si/Al de la charpente aluminosilicate et par conséquent la nature de la phase formée.

Les synthèses sont effectuées à partir des compositions stœchiométriques molaires suivantes :

4,2 Na₂O AlO₃ **X** SiO₂ 160 H₂O où $8 \le \mathbf{X} \le 15$

Dans tous les cas, la température de cristallisation est fixée à 90°C et la durée de chauffage à 3 jours sous pression autogène. Le temps d'agitation est de 24 heures à température ambiante.

Les résultats de l'analyse par diffraction de rayons X sont regroupés dans le Tableau III.2 et les diffractogrammes correspondants sont donnés sur les Figures III.6 à III.8.

Echantillon	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Crist Y (%)	Phases obtenues
Е9	15		amorphe
E10	14		amorphe
E11	12		Y + amorphe
E6	10	98,71	Y
E12	09	86,15	Y + tr P
E13	08		Y + P
E14	07		Р

Tableau III.2. Influence du rapport SiO₂/Al₂O₃.
L'analyse par diffraction de rayons X montre qu'un rapport SiO_2/Al_2O_3 du gel initial de 10 conduit à la formation de la zéolithe de type Y pure et bien cristallisée (figure III.1).

Pour des valeurs plus élevées de ce rapport, le produit obtenu correspond à un mélange de zéolithe Y + amorphe.

On remarque qu'une diminution du rapport SiO_2/Al_2O_3 à 7 conduit à la formation de la phase la plus stable P, en passant par la phase métastable Y. Pour des rapports SiO_2/Al_2O_3 très élevés aucune phase ne se forme.

Pour la suite de notre travail, nous avons choisi un exemple de synthèse type dont le gel initial est caractérisé par les rapports molaires suivants :



 $Na_2O/Al_2O_3 = 4,2$; $SiO_2/Al_2O_3 = 10$; $H_2O/Al_2O_3 = 160$.

Figure III.6. Diffractogramme du matériau obtenu pour SiO₂/Al₂O₃ = 12 (E11).



Figure III.7. Diffractogramme du matériau obtenu pour SiO₂/Al₂O₃ = 9 (E12).



Figure III.8. Diffractogramme du matériau obtenu pour SiO₂/Al₂O₃ = 7 (E14).

IV. RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Caractérisation pas diffraction des rayons X

La formation de la zéolithe Y semble dépendre d'une part du rapport Na_2O/Al_2O_3 et d'autre part du rapport SiO₂/Al₂O₃. La zéolithe de type Y pure et bien cristallisée avec le meilleur rendement en cristaux (degré de cristallinité ~ 98,71%) est obtenue à partir d'un gel initial de composition stœchiométrique la suivante:

Le diffractogramme de rayons X de notre matériau est donné sur la Figure III.1. Ce spectre présente les raies de diffraction caractéristiques d'une zéolithe Na-Y, telles qu'elles sont présentées dans la collection des diagrammes de poudre simulés pour les zéolithes [2]. Ces raies sont intenses et fines et aucune raie supplémentaire n'est détectée. Ce qui montre que le matériau est bien cristallisé et pur.

Les résultats de cette étude sont donnés sur le Tableau III.3. Toutes les raies de diffraction ont été indexées dans le système cubique. Le paramètre de maille déterminé à partir de l'affinement structural est a = 24,678 Å.

Des essais de calcul théoriques du rapport Si/Al basés sur les résultats de l'affinement structural ont été entrepris. Ceux-ci reposent sur le principe que les paramètres de la maille élémentaire, qui peuvent être établis par diffraction de rayons X, varient avec le rapport Si/Al de charpente. En effet la liaison Al-O étant plus longue que la liaison Si-O (1,74 Å contre 1,61 Å), la taille de la maille élémentaire augmente avec la teneur en Al de la charpente.

Pour le cas simple d'une maille cubique comme celle d'une zéolithe Y type FAU, une relation linéaire a été trouvée entre le paramètre de maille, a_{0} , et le nombre d'atomes Al par maille élémentaire, N_{Al} .

2 0	hkl	Intensité relative
6.2104	111	100
10.1091	220	28,69
11.8692	311	15,23
15.6196	331	39,64
17.6567	422	5,28
18.6605	511	19,05
20.3264	440	22,73
22.7486	620	9,64
23.6131	533	54,47
25.7807	551	5,33
27.0110	642	35,12
27.7471	731	7,35
29.6067	733	12,37
30.7203	660	16,84
31.3665	555	39.06
32,4369	840	13 38
33 0851	753	6.08
34.0626	931	15.93
34 6525	844	8.87
25 5701	862	4 10
37 8754	666	10.13

Tableau III.3. Diagramme de diffraction des rayons X du matériau de type Y.

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2sin\theta} \tag{1}$$

$$a_o = \left[d_{hkl}^2 (h^2 + k^2 + l^2) \right]^{1/2}$$
⁽²⁾

Des équations légèrement différentes [3] ont été obtenues par divers auteurs pour le tracé de a_0 en fonction de N_{Al} . L'équation proposée par Breck et Flanigen [4] est la plus utilisée.

$$N_{Al} = 115.2 (a_o - 24.191) \tag{3}$$

où a_0 représente le paramètre de maille calculé à partir de l'affinement structural et est exprimé en Å. La valeur 24,191 Å correspond au paramètre de maille d'une zéolithe de type FAU totalement silicique (NAI = 0). Le rapport Si/Al de charpente se déduit aisément de la valeur de N_{AI} tirée de l'équation (3) et du nombre d'atomes T par maille élémentaire : 192 pour la zéolithe de type FAU [2].

$$(Si/Al) = \frac{192 - N_{Al}}{N_{Al}} \tag{4}$$

Dans le cas de notre échantillon, les résultats de l'affinement structural et du calcul théorique du rapport Si/Al en utilisant la méthode de Breck sont regroupés dans le Tableau III.4.

Tableau III.4. Caractéristiques structurales du matériau (échantillon E6).

Echantillon	Paramètre de maille (Å)	Rapport Si/Al
А	24,6779	2,423

Ce résultat montre qu'on est en présence d'un matériau de type zéolithe Y.

IV.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse par microscopie électronique à balayage de l'échantillon de zéolithe Y synthétisée est présentée sur la Figure III.9. Les clichés montrent des cristaux de taille moyenne de l'ordre de 1,4 μ m ayant une forme cubo-octaédrique caractéristique d'une zéolithe de type faujasite. Aucune impureté n'est détectée, ce qui montre que le matériau est pur.



Figure III.9. Cliché MEB montrant la morphologie des cristaux de zéolithe Y.

IV.3. Analyse chimique par microsonde électronique (EDX)

Les résultats de l'analyse par microscopie électronique à balayage ont été complétés par des analyses chimiques par microsonde électronique EDX. Les résultats de ces analyses sont donnés dans le tableau III.5.

Tableau III.5. Analyse chimique élémentaire multipoint par EDX de l'échantillon
de zéolithe Y exprimée en % massique.

Spectre	Na (%)	Al (%)	Si (%)	Rapport Si/Al
Point 1	6,74	8,39	22,05	2,53
Point 2	6,82	8,51	22,87	2,59
Moyenne	6,78	8,45	22,46	2,56

Le Tableau III.5 montre que la zéolithe Y synthétisée a un rapport Si/Al moyen expérimental de 2,56.

IV.4. Analyse volumétrique par adsorption d'azote

L'analyse volumétrique par adsorption d'azote à 77 K effectuée sur notre zéolithe Y synthétisée, après dégazage à 250 °C pendant 15 heures (figure III.10) montre une isotherme de type I caractéristique des matériaux microporeux avec une adsorption importante à très faible pression relative ($p/p^{\circ} < 0,02$) et un plateau au delà de cette pression, indiquant l'absence de toute condensation dans des mésopores (diamètre entre 20 et 500 Å).



Figure III.10. Isotherme d'adsorption d'azote à 77 K sur une zéolithe de type Y obtenue après 72 heures de synthèse à 100 °C (E6).

Le volume microporeux, environ $0,33 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ et la surface spécifique déterminée par la méthode BET égale à 798,5 m² g⁻¹ caractérisent tout à fait une zéolithe Y bien cristallisée [5].

IV.5. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Pour plus de précision, nous avons effectué une caractérisation de la zéolithe Y synthétisée par spectroscopie infrarouge. Les zéolithes aluminosilicates sont caractérisées dans la région 4000 à 400 cm⁻¹, qui contient le plus grand nombre d'informations concernant la structure de la zéolithe [6]. Le spectre infrarouge de ce solide (Figure III.11) présente toutes les bandes relatives aux vibrations caractéristiques d'une zéolithe Y telles qu'elles sont données dans le tableau III.6. On note la présence de bandes intenses à 574,683 cm⁻¹ et 444,512 cm⁻¹, qui correspondent respectivement aux vibrations dues à la présence des doubles cycles (D6R) et à celles attribuées à la liaison interne Si-O dans le tétraèdre SiO₄. On note aussi la présence d'une large bande de vibration d'allongement asymétrique à 1014,37 cm⁻¹ attribuée à la liaison interne Si-O-Al, ainsi qu'une bande à 788,743 cm⁻¹ due aux liaisons des unités structurales primaires.



Figure III.11. Spectre FTIR de la zéolithe Y synthétisée (E6).

	Elongation asymétrique	1250-950
Vibrations internes (tétraèdres TO ₄)	Elongation symétrique	720-650
	Déformation T-O	500-420
	Double cycle D4R D6R	650-500
Vibrations externes aux tétraèdres	Ouvertures des pores	420-300
	Elongation symétrique	820-750
	Elongation asymétrique	1150-1050

Tableau III.6. Principales vibrations IR concernant la zéolithe Y.

V. EFFET DE L'AJOUT DE CATIONS AU GEL DE SYNTHESE

L'étude de l'influence de ce paramètre a été faite à partir d'un gel initial de composition stœchiométrique molaire la suivante:

 $4,2 \text{ Na}_2\text{O} \text{ AlO}_3 10 \text{ SiO}_2 160 \text{ H}_2\text{O}$

Dans tous les cas, la température de cristallisation est fixée à 100°C et la durée de chauffage à 3 jours sous pression autogène. Le temps d'agitation est de 24 heures à température ambiante.

V.1. Protocole de synthèse

Le procédé de synthèse consiste à ajouter au mélange réactionnel préparé selon le protocole décrit précédemment (chapitre II) un volume de 5 ml de solution aqueuse de sels de chlorures de cations métalliques de concentration 0,1 M. Le mélange ainsi formé, est agité pendant 24 h, puis porté à la température de cristallisation de 90°C pendant 3 jours, sans agitation. En fin de réaction, la phase solide recueillie par filtration, est lavée à l'eau distillée jusqu'à la quasi-neutralité des eaux de lavage pour éliminer toutes traces d'espèces dissoutes (pH final proche de 9). Ensuite, elle est séchée dans une étuve réglée à la température de 80°C pendant 24 heures.

V.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

La caractérisation par diffraction de rayons X des solides synthétisés en présence de cations métalliques introduits dans le milieu de synthèse sous forme de solutions salines, montre que les spectres de diffraction de rayons X des solides préparés avec les chlorures de cuivre (figure III.12) et de zinc (figure III.13) présentent toutes les raies caractéristiques de la zéolithe de type Y. Ces raies sont intenses et fines et aucune raie supplémentaire n'est détectée. Ce qui montre que les matériaux sont bien cristallisés et purs. Par ailleurs, nous observons une diminution de l'intensité des pics à un degré moindre pour le nickel (Figure III.14) et importante pour l'argent (figure III.15).

Le cuivre et le zinc, sont des agents de nucléation efficaces puisque l'ajout au mélange de synthèse de ces cations permet d'obtenir des zéolithes Y bien cristallisées.



Figure III.12. Diffractogramme de rayons X de l'échantillon de zéolithe Y synthétisé à partir d'un gel avec le cuivre.



Figure III.13. Diffractogramme de rayons X de l'échantillon de zéolithe Y synthétisé à partir d'un gel avec le zinc.



Figure III.14. Diffractogramme de rayons X de l'échantillon de zéolithe Y synthétisé à partir d'un gel avec le nickel.



Figure III.15. Diffractogramme de rayons X de l'échantillon de zéolithe Y synthétisé à partir d'un gel avec l'argent.

V.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Pour plus de précision, nous avons effectué une caractérisation des zéolithes Y préparées avec le cuivre, le zinc et le nickel par spectroscopie infrarouge. Les spectres infrarouge de ces solides présentent toutes les bandes relatives aux vibrations caractéristiques d'une zéolithe Y. La comparaison du spectre infrarouge de la zéolithe Y obtenue à partir d'un gel contenant du cuivre avec celui de la zéolithe Y (figure III.16) montre des bandes d'absorption intenses aux fréquences à 573,719 cm⁻¹ et 437,762 cm⁻¹ qui correspondent respectivement aux vibrations dues à la présence des doubles cycles (D6R) et à celles attribuées à la liaison interne Si-O dans le tétraèdre SiO₄. L'intensité de toutes les bandes est presque identique à celle des bandes relatives aux vibrations caractéristiques de la zéolithe Y synthétisée (E6). Ce qui prouve que ce produit est bien cristallisé.



Figure III.16. Comparaison des spectres FTIR de la zéolithe Y avec le cuivre et la zéolithe Y sans promoteur (E6).

Les spectres infrarouge des solides obtenus à partir de gels préparés avec le zinc (figure III.17) et le nickel (figure III.18) présentent toutes les bandes relatives aux vibrations caractéristiques d'une zéolithe Y telles qu'elles sont données dans le tableau III.6. Par ailleurs, on remarque une diminution légère de l'intensité des bandes.



Figure III.17. Comparaison des spectres FTIR de la zéolithe Y avec le zinc et la zéolithe Y sans promoteur (E6).



Figure III.18. Comparaison des spectres FTIR de la zéolithe Y avec le nickel et la zéolithe Y avec le cuivre.

VI. CONCLUSION

Nous avons effectué des synthèses de la zéolithe de type Y, en suivant un plan de variations systématiques des conditions de synthèse. Cette étude a permis de mettre en évidence l'effet de la composition stœchiométrique du gel initial sur la nature des phases formées (variation des rapports molaires Na₂O/Al₂O₃ et SiO₂/Al₂O₃) et l'effet du cation ajouté au gel de synthèse.

Les résultats obtenus ont montré qu'une diminution du rapport Na_2O/Al_2O_3 conduit dans un premier temps à la formation d'une zéolithe de type Y pure et bien cristallisée, puis à un mélange de zéolithe Y et de l'amorphe.

On remarque que l'effet d'une augmentation du rapport Na₂O/Al₂O₃ influe de la même façon que l'effet d'une diminution du rapport SiO₂/Al₂O₃. Ces effets influencent les remplacements d'une phase par une autre ; on voit apparaître la zéolithe P (transformation phase métastable Y \rightarrow zéolithe P). La formation de la zéolithe P intervient dans des milieux très alcalins ou pour de faibles rapports SiO₂/Al₂O₃ de l'hydrogel. Donc les phases les plus stables se forment pour des rapports Na₂O/SiO₂ élevés ou de petits rapports SiO₂/Al₂O₃.

Le cuivre et le zinc, sont des agents de nucléation efficaces puisque l'ajout au mélange de synthèse de ces cations permet d'obtenir des zéolithes Y bien cristallisées.

Références bibliographiques

[1]. R.M. Barrer, Hydrothermal Chemistry of Zeolites, Academic Press, London, (1982).

[2]. C. Baerlocher, Meier, L.B. McCusker, D.H. Olson, "*Atlas of Zeolite Framework Types*", 6th Edition, Elsevier, Amsterdam (2007).

[3]. W.O. Haag, R.M. Dessau, *Proceedings 8th International Congress on Catalysis*, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, 305.

[4]. D.W. Breck, E.M. Flanigen, *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry, London, 1968, 47.

[5]. W. Schmidt, "Handbook of porous solids", Ed. F.Schüth, K. S. W.Sing, J.Weitkamp., WILEY-VCH, Weinheim, 2 (2002) 1087.

[6]. P. Nagy, I. Bodart, Hannus et I. Kiricsi, *Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials*, Z. Konza and V. Tubac (Technical editors) (1998) 192.

Chapitre IV

Influence des paramètres de synthèse sur la cristallisation de la zéolithe de type A

I. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous avons essayé d'optimiser les paramètres de synthèse de la zéolithe de type LTA. Pour cela, nous avons étudié l'influence des rapports molaires Na₂O/Al₂O₃ et SiO₂/Al₂O₃, et nous avons examiné l'effet de l'ajout de cations métalliques au mélange de synthèse. Les matériaux obtenus sont caractérisés par plusieurs méthodes d'analyse en particulier celle de la diffraction de rayons X.

Dans cette partie de notre travail, nous présenterons et commenterons les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude des principaux paramètres affectant la synthèse de la zéolithe de type A.

II. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU MELANGE REACTIONNEL

Une fois la nature des constituants du mélange réactionnel fixée, le deuxième facteur important qui va déterminer la nature de la zéolithe qui cristallise est constitué par les proportions engagées dans le milieu.

Généralement, les zéolithes ne se forment pas pour une stœchiométrie donnée, on peut leur trouver un domaine de formation à l'intérieur duquel la variation de ses différentes proportions ne modifie que la composition de la zéolithe et non sa structure.

Les synthèses de la zéolithe de type LTA ont été effectuées dans le domaine de compositions suivant :

 $1,4 \le SiO_2 / Al_2O_3 \le 2,2$ $1,5 \le Na_2O / Al_2O_3 \le 2,6$ $H_2O / Al_2O_3 = 100$

Les mélanges de synthèse ont été préparés selon la méthode décrite dans le chapitre II.

Dans tous les cas, la température de cristallisation est fixée à 80°C et la durée de chauffage à 24 heures, sous pression autogène. Le temps d'agitation est de 1 heure à température ambiante.

II.1. Caractérisation pas diffraction des rayons X

Les résultats de l'analyse par diffraction de rayons X des échantillons obtenus sont regroupés dans le Tableau IV.1 et les diffractogrammes correspondants sont donnés sur les Figures IV.1 à IV.5.

Tablaau	IV 1	Influence	م ام ا	composition	stochiom	ótriana a	du málanga	réactionnal
Tabicau	1 1.	innuciee	ut la t	composition	stachioni	curique i	uu meiange	reactionnel.

Echantillon	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	H ₂ O/Al ₂ O ₃	Crist A (%)	Phases obtenues
E11	1,5	1,4	100		amorphe
E12	1,6	1,6	100		A + amorphe
E13	1,8	1,6	100		A + amorphe
E14	2,4	2,0	100	71,56	A + tr X
E15	2,4	2,2	100		X + A
E16	2,0	1,8	100	94,70	А
E17	2,2	1,8	100	98,25	А
E18	2,4	1,8	100	91,17	A + tr HS
E19	2,6	1,8	100		HS + amorphe



Figure IV.1. Diffractogramme de rayons X du matériau synthétisé (E12).



Figure IV.2. Diffractogramme de rayons X du matériau synthétisé (E13).



Figure IV.3. Diffractogramme de rayons X du matériau synthétisé (E15).



Figure IV.4. Diffractogramme de rayons X du matériau synthétisé (E19).



Figure IV.5. Diffractogramme de rayons X du matériau synthétisé (E17).

II.1.1. Résultats et discussion

Le diffractogramme de rayons X du matériau préparé dans les conditions définies par notre étude, est donné sur la Figure IV.5. Ce spectre présente toutes les raies de diffraction caractéristiques d'une zéolithe Na-A, telles qu'elles sont présentées dans la collection des diagrammes de poudre simulés pour les zéolithes [1]. Ces raies sont intenses et fines et aucune raie supplémentaire n'est détectée. Ce qui montre que le matériau est bien cristallisé et pur.

Les résultats obtenus (tableau IV.1) montrent que la zéolithe de type A pure et bien cristallisée avec le meilleur rendement en cristaux est obtenue pour un rapport Na₂O/Al₂O₃ = 2,2 et un rapport SiO₂/Al₂O₃ =1,8. Pour des valeurs plus faibles de ces rapports, nous obtenons des mélanges de zéolithe A et d'amorphe (Na₂O/Al₂O₃ < 1,8, SiO₂/Al₂O₃ = 1,6) alors que pour un rapport Na₂O/Al₂O₃ égal à 2,4 la zéolite A est contaminée par l'hydroxysodalite. Les systèmes avec de faibles rapports Na₂O/Al₂O₃ sont mal cristallisés et

aucune phase cristalline n'est formée dans des conditions de très faible alcalinité (Na₂O/Al₂O₃ < 1,6).

Le produit obtenu pour un rapport SiO_2/Al_2O_3 égal à 2,2 est constitué en plus de l'amorphe, d'un mélange de deux zéolithes : la zéolithe A et la zéolithe X.

On remarque qu'une augmentation du rapport Na_2O/Al_2O_3 conduit, à la formation de la phase la plus stable HS, en passant par la phase métastable A.

En milieu très alcalin (rapport $Na_2O/Al_2O_3 \ge 2,4$), nous pouvons donc assister à la dissolution de la zéolithe A qui est la phase la plus métastable et donc la plus soluble et à la formation de phases stables très peu solubles en milieu basique [2]. Ceci s'explique par le fait que l'augmentation de l'alcalinité augmente la solubilité des espèces dans le milieu réactionnel, ce qui permet d'accroître la concentration des espèces aluminosilicates en solution, favorisant ainsi la nucléation de l'hydroxysodalite. Pour des rapports Na_2O/Al_2O_3 élevés, des phases thermodynamiquement plus stables se forment.

Pour la suite de notre travail, nous avons choisi un exemple de synthèse type dont le gel de départ est caractérisé par les rapports molaires suivants :

 $Na_2O/Al_2O_3 = 2,2$; $SiO_2/Al_2O_3 = 1,8$; $H_2O/Al_2O_3 = 100$

II.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Le cliché de la zéolithe A synthétisée obtenu par microscopie électronique à balayage, est présenté sur la Figure IV.6. Ce cliché montre des cristaux de taille moyenne de l'ordre de 1 µm ayant une forme cubique caractéristique d'une zéolithe de type A. Aucune impureté n'est détectée ; ce qui montre que le matériau est pur.



Figure IV.6. Cliché de microscopie électronique à balayage des cristaux de la zéolithe A.

II.3. Analyse chimique par microsonde électronique (EDX)

La détermination de la composition du matériau a été réalisée par analyse par spectroscopie d'énergie dispersive. Les résultats de ces analyses sont donnés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2. Analyses chimiques élémentaires multipoints par EDX de l'échantillon
de zéolithe A exprimée en % massique.

Spectre	Na (%)	Al (%)	Si (%)	Rapport Si/Al
Point 1	14,61	18,80	20,15	1,03
Point 2	14,45	18,93	20.01	1,02
Moyenne	14,53	18,86	20,08	1,02

Le Tableau IV.2 montre que la zéolithe de type A synthétisée a un rapport Si/Al moyen expérimental de 1,02.

II.4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La préparation de la zéolithe de type A a été également confirmée par spectroscopie infrarouge. La figure IV.7 montre le spectre FTIR de la zéolithe LTA synthétisée. Le spectre présente toutes les bandes relatives aux vibrations caractéristiques d'une zéolithe de type A.

Le spectre infrarouge met en évidence une large bande de vibration d'allongement asymétrique attribuée à la liaison interne Si-O-Al à 997,982 cm⁻¹ et deux bandes intenses aux fréquences 563,112 cm⁻¹ et 458,011 cm⁻¹ qui, correspondent respectivement aux vibrations dues à la présence des doubles cycles (D4R) et à la déformation de la liaison interne Si-O dans le tétraèdre SiO₄.



Figure IV.7. Spectre infrarouge de l'échantillon de zéolithe A synthétisé (NaA).

La caractérisation de la phase cristalline par spectroscopie infrarouge a permis de mettre en évidence les différents modes de vibration des liaisons dans la structure de la zéolithe A. Ces derniers sont regroupés dans le tableau IV.3 à l'aide du spectre infrarouge de la zéolithe A (figure IV.7).

La figure IV.7 montre aussi les bandes d'absorption infrarouge des molécules d'eaux adsorbées par le matériau à 1600 cm⁻¹. De même, celles des liaisons Si-OH, qui apparaissent dans les régions 3500 et 3450 cm⁻¹ attribuées aussi aux groupements hydroxyles du matériau.

	Type de liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹) Réf [3]	Nombre d'onde (cm ⁻¹) échantillon de zéolithe A synthétisé
	Elongation	1250-950	997,982
	asymétrique		
Vibrations Internes	Si-O-Al, Si-O-Si		
(tétraèdres TO ₄)	Elongation	720- 650	671,106
	symétrique Al-O		
	Déformation T- O	500-420	458,011
	Double cycle	650-500	563,112
Vibrations	2C4 et 2C6		
Externes	Vibration des		
	sommets		
	tétraèdres Si, Al-O		
	Ouvertures des	420-300	-
	pores		
	Elongation	820-750	-
	symétrique		
	Si-O-Al, Si-O-Si		
	Elongation	1150-1050	-
	asymétrique		
	Si-O-Al		

Tableau IV.3. Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques de la zéolithe A synthétisée.

III. EFFET DE L'AJOUT DE CATIONS AU GEL DE SYNTHESE

L'étude de l'influence de ce paramètre a été faite à partir d'un gel initial de composition stœchiométrique molaire la suivante:

2,2 Na₂O AlO₃ 1,8 SiO₂ 100 H₂O

Dans tous les cas, la température de cristallisation est fixée à 80°C et la durée de chauffage à 24 heures sous pression autogène. Le temps d'agitation est de 1 heure à température ambiante.

III.1. Protocole de synthèse

Le procédé de synthèse consiste à ajouter au mélange réactionnel préparé selon le protocole décrit précédemment (chapitre II) un volume de solution aqueuse de sels de chlorures de cations métalliques de concentration 0,5 M. Le mélange ainsi formé, est agité pendant 1 heure, puis porté à la température de cristallisation de 80°C pendant 24 h, sans agitation. En fin de réaction, la phase solide recueillie par filtration, est lavée à l'eau distillée jusqu'à la quasi-neutralité des eaux de lavage pour éliminer toutes traces d'espèces dissoutes (pH final proche de 9). Ensuite, elle est séchée dans une étuve réglée à la température de 80°C pendant 24 heures.

III.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

La caractérisation par diffraction de rayons X des solides synthétisés en présence de cations métalliques introduits dans le milieu de synthèse sous forme de solutions salines, montre que les spectres de diffraction de rayons X des solides préparés avec les chlorures de cuivre (figure IV.8) et de zinc (figure IV.9) présentent toutes les raies caractéristiques de la zéolithe de type A. Ces raies sont intenses et fines et aucune raie supplémentaire n'est détectée. Ce qui montre que les matériaux sont bien cristallisés et purs. Pour les solides préparés avec les chlorures d'argent (figure IV.10) et de nickel (figure IV.11), nous retrouvons toutes les pics caractéristiques d'une zéolithe de type A, ce qui prouve que la structure de la zéolithe est préservée, par ailleurs leur intensité a diminué.

Le cuivre et le zinc sont des agents de nucléation efficaces puisque l'ajout au mélange de synthèse de ces cations favorise la vitesse de cristallisation de la zéolithe A.



Figure IV.8. Diffractogramme de rayons X de l'échantillon de zéolithe A synthétisé à partir d'un gel préparé avec le cuivre.



Figure IV.9. Diffractogramme de rayons X de l'échantillon de zéolithe A synthétisé à partir d'un gel préparé avec le zinc.



Figure IV.10. Diffractogramme de rayons X de l'échantillon de zéolithe A synthétisé à partir d'un gel préparé avec l'argent.



Figure IV.11. Diffractogramme de rayons X de l'échantillon de zéolithe A synthétisé à partir d'un gel préparé avec le nickel.

III.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Pour plus de précision, nous avons effectué une caractérisation par spectroscopie infrarouge des zéolithes de type A préparées avec le cuivre, le zinc, le nickel et l'argent. Les spectres infrarouge de ces solides présentent toutes les bandes relatives aux vibrations caractéristiques d'une zéolithe A. La comparaison du spectre infrarouge de la zéolithe A avec celui du solide obtenu à partir d'un gel préparé avec une solution de chlorures de cuivre (figure IV.12) montre des bandes d'absorption intenses aux fréquences à 563,112 cm⁻¹ et 458,011 cm⁻¹ qui, correspondent respectivement aux vibrations dues à la présence des doubles cycles (D4R) et à la déformation de la liaison interne Si-O dans le tétraèdre SiO₄.

L'intensité de toutes les bandes est presque identique à celle des bandes relatives aux vibrations caractéristiques de la zéolithe A synthétisée sans promoteur. Ce qui prouve que le produit préparé avec le cuivre est bien cristallisé.

L'intensité de toutes les bandes est presque identique à celle des bandes relatives aux vibrations caractéristiques de la zéolithe Y synthétisée (E6). Ce qui prouve que ce produit est bien cristallisé.

La comparaison du spectre infrarouge du solide obtenu à partir de gel préparé avec l'argent (figure IV-13) avec celui de la zéolithe A sans agent de nucléation montre que toutes les bandes relatives aux vibrations caractéristiques d'une zéolithe A sont présentes, par ailleurs ces bandes d'absorption sont moins intenses pour l'argent.

La comparaison du spectre infrarouge du solide obtenu à partir d'un gel préparé avec l'argent avec celui de la zéolithe A préparée avec le zinc (figure IV-14) montre des bandes d'absorption plus intenses pour le zinc, qui sont comparables à celle de la zéolithe A. Ces résultats confirment ceux de l'analyse par diffraction des rayons X.

L'ajout de cuivre et de zinc au mélange de synthèse favorise la vitesse de cristallisation de la zéolithe A.



Figure IV.12. Comparaison des spectres FTIR de la zéolithe A avec le cuivre et zéolithe A sans promoteur.



Figure IV.13. Comparaison des spectres FTIR de la zéolithe A avec l'argent et zéolithe A sans promoteur.



Figure IV.14. Comparaison des spectres FTIR de la zéolithe A avec l'argent et zéolithe A avec le zinc.

IV. CONCLUSION

Cette étude préliminaire des zéolithes de type LTA a permis de mettre en évidence l'influence de la composition stœchiométrique (variation des rapports molaires Na_2O/Al_2O_3 et SiO₂/Al₂O₃) du gel initial sur la nature des phases formées et l'effet du cation ajouté au gel de synthèse sur la cristallisation de la zéolithe A.

Les résultats obtenus ont montré qu'une augmentation du rapport molaire Na_2O/Al_2O_3 conduit dans un premier temps à la formation d'une zéolithe de type A pure et bien cristallisée, puis à un mélange de zéolithe A et d'hydroxysodalite.

Pour des rapports Na₂O/Al₂O₃ élevés du milieu de synthèse, des phases thermodynamiquement plus stables se forment. La formation de la zéolithe X intervient dans des milieux riches en silice.

Le cuivre et le zinc, sont des agents de nucléation efficaces puisque l'ajout au mélange de synthèse de ces cations permet d'obtenir des zéolithes de type A bien cristallisées.

Références bibliographiques

[1]. Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson (Eds.), *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6th Revised Edition, Elsevier (2007).

[2]. P. Wenqin, S. Ueda, M. Koizumi, Proceedings of the 7th International Conference on Zeolites, (1986) 177.

[3]. J. B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus et I. Kiricsi, *Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials*, Z. Konza and V. Tubac (Technical editors) (1998) 192.

Chapitre V

Etude Biologique

I. INTRODUCTION

Dans cette partie, nous avons procédé à une étude biologique de nos matériaux synthétisés, plusieurs essais ont été réalisés pour évaluer leur activité antibactérienne.

Pour faire le test antimicrobien, nous avons utilisé les zéolithes Y et LTA préparées avec des solutions aqueuses de chlorures de cuivre et de zinc. Nous avons utilisés comme type de bactérie l'Escherichia Coli.

II. GENERALITES SUR LES BACTERIES

II.1. Les bactéries

Les bactéries sont des organismes appartenant à la famille des protistes procaryotes unicellulaires. La cellule bactérienne présente différentes formes dont les plus courantes sont le coque (sphère), le bacille (bâtonnet), la forme intermédiaire ou coccobacille, le vibrion (bâtonnet incurvé) et le spirille (bâtonnet spiralé) [1,2].

Par la technique de coloration nous pouvons distinguer deux grands groupes de bactéries : les bactéries à gramme (-) en rosé et les bactéries à gamme (+) en bleu-violet.

II.2. Les champignons

Les champignons appartiennent à la famille des protistes encaryotes et ils ont une organisation biologique très distincte. Ils sont dépourvus de pigments chlorophylliens et tirent leur énergie de l'oxydation de composés chimiques organiques; on les appelle alors des saprophytes.

Les champignons sont caractérisés par une structure mycélienne et sont constitués par des éléments filamenteux appelés Hyphes dont l'ensemble est connu sous le nom de mycélium. Ils peuvent être groupés en quatre classes principales : les Phycomycètes, les Ascomycètes, les Basidiomycètes et les Deutéromycètes [1,2].
II.3. Les agents antibactériens

Pour de multiples raisons, il est apparu utile et dans certains cas indispensable de contrôler le développement des microorganismes. Il fallait tout naturellement se protéger de leurs effets néfastes, donc rechercher et sélectionner les moyens de lutte les plus efficaces. Certains agents physiques ou chimiques sont les premiers capables d'assurer leur destruction et d'empêcher en même temps la transmission des maladies infectieuses. Les bactéries ne sont pas seulement nuisibles pour l'homme et l'animal ; de nombreuses substances et de nombreux matériaux peuvent être détruits ou altérés sous l'effet de leur multiplication.

Les agents antibactériens peuvent être physiques ou chimiques.

II.3.1. Agents physiques

- > Température (chaleur sèche ou humide).
- Radiation (électromagnétiques, électroniques).
- Elimination mécanique (filtration, centrifugation).

II.3.2. Agents chimiques

- Les agents d'oxydation (eau oxygénée, chlore et dérivés, iode).
- Alcools (éthyliques, méthyliques, propyliques, butyliques, amyliques) [3,4].
- Métaux lourds et leurs sels :
 - Métaux par leur pouvoir oligodynamique (argent sous forme métallique) [5, 6,7].
 - Sels de métaux lourds: argent, mercure, cuivre, zinc [8,9] et même l'or
- Phénols en présence de sels de potassium [3, 10, 11].
- Chlorhéxidines sous forme de sels (dichlorohydrate, diacétate, digluconate) [3].
- Salicylanilides (dérivés bromés) et carbanilides (dérivés chlorés).
- Savons et détergents synthétiques (sels sodiques ou potassiques d'acides gras).
- Colorants (bleu de méthylène, vert malachite...).

Si l'on considère un agent chimique donné, son pouvoir antiseptique est fonction de sa concentration ; selon celle-ci il sera, soit bactériostatique, soit bactéricide. Cette aptitude dépendra également des propriétés intrinsèques de la substance utilisée, de sa solubilité dans

le milieu, de son pouvoir de contact et d'agression vis-à-vis du microorganisme et de son mécanisme d'action. Il dépendra enfin de la stabilité chimique du produit et de la durée du contact entre la cellule et l'agent antiseptique, puisque toutes les bactéries ne sont pas détruites instantanément mais progressivement.

III. PREPARATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX

III.1. Préparation des matériaux

Nous avons utilisé deux formes de zéolithes dans cette étude:

* La zéolithe Y synthétisée avec incorporation du cuivre et du zinc :

La méthode d'obtention de la zéolithe Y avec incorporation du cation métallique introduit sous forme de solution de sels dans le milieu réactionnel est celle décrite dans le paragraphe (III.5.1).

La zéolithe Y échangée avec du cuivre et du zinc :

Pour préparer les zéolithes de type Y et A échangées, nous avons procédé selon la méthode d'échange cationique en phase aqueuse, cette technique repose sur la propriété particulière des zéolithes à échanger les cations de compensation des charges induites par la présence d'aluminium.

Mode opératoire

La zéolithe Y pure et bien cristallisée subit une saturation avec une solution saline de chlorure de sodium (1M), la zéolithe est par la suite filtrée, lavée et séchée pendant 24 h. Le produit obtenu est ensuite échangé avec des solutions de chlorure de cuivre ou de zinc de concentration 0,1 M sous agitation à température ambiante pendant 24 h. Le solide récupéré par filtration, est lavé plusieurs fois avec l'eau distillée puis séché à 80 °C pendant 24 h.

III.2. Caractérisation des zéolithes de type Y et A échangées par spectroscopie infrarouge

Nous avons effectué une caractérisation des zéolithes de type Y et A échangées au cuivre et zinc par spectroscopie infrarouge dans la région 4000 à 400 cm⁻¹, qui contient le plus grand nombre d'informations concernant la structure de la zéolithe. Les spectres infrarouge des solides échangés au cuivre (Figure IV.1) et au zinc (Figure IV.1) présentent toutes les bandes relatives aux vibrations caractéristiques d'une zéolithe de type Y. Ces bandes sont intenses, cela prouve que les zéolithes sont bien cristallisées.



Figure V.1. Spectre FTIR de la zéolithe Y échangée avec le cuivre.



Figure V.2. Spectre FTIR de la zéolithe Y échangée avec le zinc.

Les spectres infrarouge des solides échangés au cuivre (Figure IV.3) et au zinc (Figure IV.4) présentent toutes les bandes relatives aux vibrations caractéristiques d'une zéolithe de type A. Ces bandes sont intenses, cela prouve que la structure est bien préservée après l'échange cationique.



Figure V.3. Spectre FTIR de la zéolithe de type A échangée avec le cuivre.



Figure V.4. Spectre FTIR de la zéolithe de type A échangée avec le zinc.

IV. ETUDE DE L'ACTIVITE ANTIMICROBIENNE DES ZEOLITHES DE TYPE Y

IV.1. Protocole utilisé

La bactérie E. Coli est incubée à 37°C pendant une nuit sous agitation dans un tube à essai contenant du bouillon LB. La culture ainsi obtenue a été centrifugée à 4000 tr/min à 4°C pendant 15 min. Dans des boites de pétris, la zéolithe est ajoutée à la suspension de E. Coli qui a été incubée à 37°C après homogénéisation. On fait des prélèvements de 0,1 ml à 0 heure, 4 heures et 24 heures de contact, et pour chaque contact, nous avons fait des dilutions avec de l'eau déminéralisée de 10⁻¹, 10⁻², ...Ensuite, 0,1 ml des solutions diluées sont étalés sur un milieu LB-Agar dans des boites de pétris. La dernière étape est d'incuber les boites de pétris à 37°C pendant 24 h, après nous avons compté le nombre des colonies pour chaque dilution [12, 13].

IV.2. Résultats et discussions

L'effet antimicrobien de la zéolithe Y (échangée et synthétisée par incorporation) sur E. Coli comme espèce bactérienne est exprimé en suivant la variation du nombre de colonies UFC après 0 heures, 4 heures et 24 heures de contact entre la zéolithe et la bactérie et avec différentes dilutions.

Tableau V.1. Résultats du test antimicrobien de la zéolithe Y synthétisée par incorporation du cuivre.

Temps de contact	0 he	ures	4 heures 24 heures				s	
Les dilutions	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴
Nombre de colonies UFC	>>300	>300	126	98	64	38	22	08

Temps de contact	0 he	ures	4 heures			2		
Les dilutions	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻⁵	10-6	10 ⁻⁷	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴
Nombre de colonies UFC	>>300	>300	142	121	76	41	28	19

Tableau V.2. Résultats du test antimicrobien de la zéolithe Y synthétisée par incorporation du zinc.

Tableau V.3. Résultats du test antimicrobien de la zéolithe Y échangée avec le cuivre.

Temps de contact	0 he	ures	4 heures			2	24 heures		
Les dilutions	10-7	10 ⁻⁸	10 ⁻⁵	10-6	10 ⁻⁷	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	
Nombre de colonies UFC	>>300	≥300	91	77	48	11	04	00	

Tableau V.4. Résultats du test antimicrobien de la zéolithe Y échangée avec le zinc.

Temps de contact	0 he	eures	4 heures			2	24 heures		
Les dilutions	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻⁵	10-6	10 ⁻⁷	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	
Nombre de colonies UFC	>>300	≥300	128	93	67	19	08	03	

Un produit est considéré actif contre la bactérie, s'il donne un nombre de colonies inférieur à 300.

D'après les résultats obtenus, présentés dans les tableaux, V.1 à V.4, on remarque que l'activité inhibitrice de la zéolithe Y échangée et synthétisée avec incorporation de cuivre et de zinc, contre la bactérie E. Coli a commencé après 4 heures de contact. Lorsqu'on augmente la dilution, le nombre de colonies diminue progressivement avec une légère différence entre les zéolithes.

Selon les résultats, l'effet bactérien sera empêché complètement par la zéolithe Y échangée avec du cuivre après 24 heures de contact et pour une dilution égale à 10^{-4} . Les zéolithes de type Y obtenues par incorporation du cuivre au mélange de synthèse et les zéolithes Y échangées au zinc sont également actives contre la bactérie E-Coli ; on observe une diminution du nombre de colonies UFC après 24 heures de contact pour la zéolithe Y préparée par incorporation du cuivre et / ou du zinc (tableau V.1 et V.2).

Le test témoin avec la zéolithe Y pure, n'a pas montré d'effet sur le développement de la bactérie E. Coli.

Les résultats obtenus sont présentés sous forme d'histogrammes pour mettre en évidence l'effet antibactérien de chaque matériau.



Figure V.5. Histogramme du nombre de colonies en fonction du temps de contact (Zéolithe Y incorporée avec le cuivre).



Figure V.6. Histogramme du nombre de colonies en fonction du temps de contact (Zéolithe Y incorporée avec du zinc).



Figure V.7. Histogramme du nombre de colonies en fonction du temps de contact (Zéolithe Y échangée avec du cuivre).



Figure V.8. Histogramme du nombre de colonies en fonction du temps de contact (Zéolithe Y échangée avec du zinc).

V. ETUDE DE L'ACTIVITE ANTIMICROBIENNE DES ZEOLITHES DE TYPE A

V.1. Protocole utilisé

Nous avons utilisé le même protocole pour faire le test antimicrobien de la zéolithe LTA. La zéolithe LTA utilisée est celle échangée avec du cuivre et avec du zinc, et synthétisée par incorporation des mêmes cations.

V.1. Résultats et discussions

Tableau V.5. Résultats du test antimicrobien de la zéolithe A synthétisée par incorporation cuivre.

Temps de contact	0 he	eures	4 heures			2	24 heures		
Les dilutions	10 ⁻⁹	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	
Nombre de colonies UFC	>>>300	>>>300	>300	264	186	113	68	14	

Tableau V.6. Résultats du test antimicrobien de la zéolithe A synthétisée par incorporation zinc.

Temps de contact	0 he	eures	4 heures				res	
Les dilutions	10 ⁻⁹	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶
Nombre de colonies UFC	>>>300	>>>300	>300	278	257	121	107	85

Tableau V.7. Résultats du test antimicrobien de la zéolithe A échangée avec au cuivre.

Temps de contact	0 hei	ures	4 heures			2	24 heures		
Les dilutions	10 ⁻⁹	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁴	10-5	10-6	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	
Nombre de colonies UFC	>>>300	>>300	>300	286	232	138	87	64	

Tableau V.8. Résultats du test antimicrobien de la zéolithe A échangée au zinc.

Temps de contact	0 heu	res	2	l heures		24 heures		
Les dilutions	10 ⁻⁹	10 ⁻¹⁰	10-4	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10-6
Nombre de colonies UFC	>>>300	>>300	>>300	300	285	243	158	121

Les résultats mentionnés dans les tableaux (V.5, V.6, V.7, V.8) du test antimicrobien effectué sur la zéolithe LTA, montrent que cette zéolithe préparée par échange ionique avec du cuivre et avec du zinc ou bien par incorporation des même cations n'a pas montré d'effet inhibiteur contre la croissance des bactéries avant 4 heures de contact et 10^{-5} de dilution.

D'après les résultats obtenus, nous avons remarqué que la zéolithe A synthétisée en présence de cations métalliques introduits dans le milieu de synthèse sous forme de solutions

salines (chlorures de cuivre et de zinc) indique une activité inhibitrice importante par rapport aux zéolithes préparées par échange cationique avec les mêmes cations.

Le test témoin avec la zéolithe de type A pure, n'a pas montré d'effet sur le développement de la bactérie E. Coli.







Figure V.10. Histogramme du nombre de colonies en fonction du temps de contact (Zéolithe LTA incorporée avec le zinc).



Figure V.11. Histogramme du nombre de colonies en fonction du temps de contact (Zéolithe LTA échangée avec le cuivre).



Figure V.12. Histogramme du nombre de colonies en fonction du temps de contact (Zéolithe LTA échangée avec le zinc).

VI. CONCLUSION

Nous avons étudié l'activité biologique de la zéolithe Y et la zéolithe A, qui sont obtenues par échange cationique et incorporation des cations sous forme de solutions salines dans le mélange de synthèse, en suivant la variation du nombre de colonies UFC après 0heure, 4 heures, 24 heures de contact entre la bactérie E. Coli et la zéolithe.

Les résultats obtenus ont montré que les zéolithes utilisées dans cette étude, montrent une activité modérée via la souche bactérienne E. Coli.

On remarque que l'activité inhibitrice de la zéolithe Y échangée avec le cuivre est assez importante par rapport à celle échangée avec le zinc ou bien préparée par incorporation avec le cuivre et le zinc.

Les résultats indiquent un effet inhibiteur de la zéolithe A synthétisée en présence de chlorure de cuivre supérieur à l'effet de la zéolithe préparée avec le chlorure de zinc ou échangée avec les mêmes cations.

Références bibliographiques

[1]. J.P. Larpent et M.G. Larpent. *Mémoire technique de microbiologie*. Ed. Tec. & Doc. Lavoisier; Paris (1990).

[2]. W. Baghdadi. Biologie des champignons. Ed. Office des publications universitaires, Alger (1992)

[3]. G. Mc Donnell, and A. D. Russell (1999). Antiseptics and Disinfectants: Activity, Action, and Resistance. *Clinical Microbiological Reviews* 12 (1) (1999) 147,179.

[4]. A. D. Russell, and I.Chopra, Understanding antibacterial action and resistance, Ellis Horwood, Chichester, United Kingdom. (1996) 226, 237, 66, 269.

[5]. A. D. Russell, and W. B. Hugo, Antibacterial activity and action of silver. *Progress in Medicinal Chemistry*; 31 (1994) 351,370.

[6]. A. D.Russell, R. J. Furr, and Maillard, J. Y. Microbial susceptibility and resistance to biocide. *ASM News* 63 (1997) 481,487.

[7]. K.Dunn, and V.Edward-Jones, The role of Acticoat with nanocrystalline silver in the management of burns; *Burns* 30(1) (2004) S1, S9.

[8]. K.C. Carson, J.G. Bartlett, T.J. Tan, T.V. Riley, In vitro susceptibility of methicillinresistant Staphylococcus aureus and methicillin-susceptible Staphylococcus aureus to a New antimicrobial, copper silicate, Antimicrob. Agents Chemother.51 (2007) 4505, 4507.

[9]. G. Zhou, Y. Li, W. Xiao, L. Zhang, Y. Zuo, J. Xue, J.A. Jansen, Synthesis, characterization, and antibacterial activities of a novel nanohydroxyapatite/zinc oxide complex, J. Biomed. Mater. Res. A 85 (2008) 929,937.

[10]. W B. Hugo, The degradation of preservatives by micro-organisms. *International Biodeterioration and Biodegradation*. 27 (1991) 185,194.

[11]. A. D. Russell, Activity of biocides against mycobacteria. *Journal of Applied Bacteriology, Symposium on Supplement* 81 (1996). 87S–101S.

[12]. A.M.P. McDonnell, D. Beving, A.J. Wang, W. Chen, Y.S. Yan, Advanced Functional Materials 15 (2005) 336.

[13]. M.M. Cowan, K.Z. Abshire, S.L. Houk, S.M. Evans, *Journal of Industrial Microbiology* & *Biotechnology* 30 (2003) 102.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Toutes les expériences effectuées dans le présent travail ont permis d'accéder aux principaux résultats suivants :

La cristallisation des mélanges de composition 4,2 Na₂O Al₂O₃ 10 SiO₂ 160 H₂O à une température de 90°C après un mûrissement de 24 h, favorise la formation de la zéolithe de type Y bien cristallisée et pure. Pour des valeurs plus faibles du rapport Na₂O/Al₂O₃, les solides obtenus correspondent à des mélanges de zéolithe Y et d'amorphe. Par contre, pour des valeurs plus élevées de ce rapport, nous assistons à la formation de la zéolithe P.

L'augmentation du rapport Na₂O/Al₂O₃ influe de la même façon qu'une diminution du rapport SiO₂/Al₂O₃. Ces effets influencent les remplacements d'une phase par une autre ; on voit apparaître la zéolithe P (transformation phase métastable Y \rightarrow zéolithe P). La formation de la phase la plus stable (zéolithe P) intervient dans des milieux très alcalins ou pour de faibles rapports SiO₂/Al₂O₃ de l'hydrogel. Les spectres obtenus par diffraction des rayons X ont permis l'identification des phases formées.

Le rapport Si/Al de la zéolithe Y pure synthétisée, déterminé par la technique de spectroscopie d'énergie dispersive (EDS) est égal à 2,56. L'analyse par microscopie électronique à balayage montre des cristaux bien formés ayant une forme cubo-octaédrique caractéristique d'une zéolithe de type faujasite, avec une taille moyenne de l'ordre de 1,4 μ m. Son volume microporeux est environ 0,33 cm³ g⁻¹ et sa surface spécifique déterminée par la méthode BET est égale à 798,5 m² g⁻¹.

La technique de spectroscopie infrarouge a permis la caractérisation des bandes d'absorption attribuées aux différentes liaisons Si-O-Si, Si-O-Al, Si et Al-O liées au tétraèdre formant la structure des matériaux zéolithiques.

Le cuivre et le zinc, sont des agents de nucléation efficaces puisque l'ajout de ces cations au mélange de synthèse permet d'obtenir des zéolithes Y bien cristallisées.

La cristallisation des mélanges de composition 2,2 Na₂O Al₂O₃ 1,8 SiO₂ 100 H₂O à une température de 80°C pendant 24 h, favorise la formation de la zéolithe de type A bien cristallisée et pure. Le rapport Si/Al moyen de cette zéolithe est de 1,02.

L'analyse effectuée par microscopie électronique à balayage sur ce solide, montre des cristaux bien formés ayant une forme cubique caractéristique d'une zéolithe de type A, avec une taille moyenne de l'ordre de 1µm. Aucune impureté n'est détectée ; ce qui montre que le matériau est pur.

Pour des valeurs plus faibles du rapport Na₂O/Al₂O₃, les produits obtenus sont amorphes.

L'augmentation du rapport molaire Na_2O/Al_2O_3 conduit dans un premier temps à la formation d'une zéolithe de type A pure et bien cristallisée ($Na_2O/Al_2O_3 = 2$) puis à un mélange de zéolithe A et d'hydroxysodalite.

Des valeurs plus élevées du rapport SiO_2/Al_2O_3 conduisent à des mélanges de zéolithe A et de zéolithe X.

Parmi les solutions salines de chlorures de : cuivre, nickel, zinc, et argent ce sont les chlorures de cuivre et de zinc qui sont des agents de nucléation efficaces puisque leur ajout au mélange de synthèse a permis la formation d'une zéolithe A bien cristallisée et pure.

Ainsi, pour mieux valoriser nos produits synthétisés, il nous a paru intéressant d'évaluer leur activité antibactérienne. D'après les résultats obtenus, plusieurs conclusions peuvent être tirées :

- La zéolithe Y et la zéolithe A, qui sont obtenues par échange cationique et incorporation de cations dans le mélange de synthèse, montrent en général une activité modérée contre la bactérie E. Coli.
- La zéolithe Y préparée par échange avec le cuivre montre une activité inhibitrice assez importante.
- La zéolithe A synthétisée avec incorporation du cuivre au gel de synthèse montre une activité antimicrobienne remarquable.
- Les cations métalliques, le cuivre et le zinc permettent aux zéolithes de type Y et A d'avoir une activité antibactérienne remarquable contre la bactérie E-Coli.