

# THÈSE

## En vue de L'obtention du diplôme de doctorat en science

*Présenté par : Melle MEKKI AMEL*

### *Intitulé*

*Synthèse et caractérisations des zéolithes hiérarchisées application :  
en catalyse et environnement*

*Faculté : Chimie*

*Département : Génie des Matériaux*

*Spécialité : Chimie*

*Option : Génie de Matériaux*

*Soutenue publiquement le mardi 14/09/2021 à 10H00*

*Devant le Jury Composé de :*

<i>Membres de Jury</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Domiciliation</i>
<i>Boubarka Zohra</i>	<i>Pr</i>	<i>Présidente</i>	<i>USTO-MB</i>
<i>Boukoussa Bouhadjar</i>	<i>MCA</i>	<i>Encadrant</i>	<i>USTO-MB</i>
<i>Hasnaoui Abdelkrim</i>	<i>Pr</i>	<i>Examineur</i>	<i>Univ-Oran</i>
<i>Kibou Zahira</i>	<i>MCA</i>	<i>Examinatrice</i>	<i>Univ Ain Temouchent</i>
<i>Morsli Amine</i>	<i>MCA</i>	<i>Examineur</i>	<i>USTO-MB</i>
<i>Khelifa Amine</i>	<i>Pr</i>	<i>Examineur</i>	<i>Univ-Mostaganem</i>

## *REMERCIEMENTS*

*Les recherches qui font l'objet de cette thèse ont été menées au Laboratoire de Génie des Matériaux, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Oran 1 Ahmed Ben Bella, dirigé par Monsieur le Professeur SASSI MOHAMED.*

*Je tiens ici à remercier les personnes qui ont permis que cette thèse se déroule comme elle s'est déroulée, c'est à dire dans un climat scientifique enrichissant et au sein d'une équipe agréable, permettant un travail efficace.*

*Je tiens un grand merci à mon directeur de thèse monsieur BOUKOUSSA BOUHADJAR je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance pour toute l'attention et la confiance que vous m'avez accordées durant ces années de recherche. De m'avoir permis, par tous vos efforts et vos orientations de préparer mon doctorat dans les meilleures conditions. Vos compétences et vos encouragements m'ont été particulièrement précieux.*

*Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à Madame BOUBARKA ZOHRA, professeur à l'université des sciences et de la technologie, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury d'examen dans ce travail.*

*Je suis honorée de la présence au titre des examinateurs Monsieur HASNAOUI ABDELKRIM, professeur à l'Université d'ORAN et Madame KIBOU ZAHIRA, Maître de conférence à l'Université Belhadj Bouchaib Ain temouchent.*

*Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à Monsieur KHELIFA AMINE, professeur à l'université de Mostaganem.*

*Je tiens à remercier également Monsieur MORSLI AMINE Maître de conférences à l'université des sciences et de la technologie.*

*Je remercie aussi Monsieur HACINI SALIH et Madame HABIB ZAHMANI HADJIRA, Professeurs au Laboratoire de chimie fine à l'université Oran 1 Ahmeb Ben bella m'avoir accueilli dans son laboratoire.*

*Enfin, merci à tous ceux qui, de près ou de loin, ont participé à l'élaboration de ce manuscrit.*

# *Dédicace*

*Je dédie ce précieux travail à la mémoire de mon père le plus cher au monde, à qui je témoigne mon amour et mon affection pour son encouragement, sa compréhension et sa patience, qui a su me comprendre et me pousser à apprendre ma très chère maman.*

*A mon frère ABDELMADJID et mes soeurs NARILA, ASMAA et toute la famille « NADIR » sans oublier mes tantes et mes oncles.*

*A mes très chères amies Z.DRAOUA, H.KOURDACHE, N.NEMICHE, I.KADIALLAH.*

*Enfin à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin.*

*apprendre, sans oublié ma très chère maman c'est de vous toi je parle  
aujourd'hui.*

*A mon frère ABDELMADJID et mes sœurs NABILA et ASMAA et toute  
la famille : «MEKKI» et «NADIR» sans oublier mes très chères amies  
Z.Draoua, Hayet.Kourdache, N.Nemiche, I.Kadillah et mon très cher collègue  
et ami M.Hachmaoui un grand merci pour ton soutien.*

*En fin à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin.*

## Liste des abréviations

ZO1 : Zéolithe oméga sans modification zéolithe mère.

ZO2 : Zéolithe oméga déssilicatée

ZO3 : Zéolithe oméga désaluminée

ZO4 : Zéolithe oméga micro-mésoporeuse modifiée par CTAB à 100°C.

ZO5 : Zéolithe oméga micro-mésoporeuse modifiée par CTAB à 150°C.

TMAOH : Hydroxyde de Tétraméthylammonium.

CTAB : Cetyltetraammonium Bromide.

TEOS : Tétraéthoxysilane.

TGA/dTG : Analyser Thermo Gravimétrique.

SMS : Système de Mesure de Surface.

XRD : Diffraction des Rayons X.

BET : Méthode Brunauer-Emmett-Teller.

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

UV-vis : Ultra-Violet-Visible.

XPS : Spectroscopie Photoélectronique par Rayons X.

MEB : Microscopie Électronique à Balayage.

TEM : Microscopie Électronique à Transmission.

UV-ref : Réflectance des diffusions ultra-violettes visibles.

ZY-0 : Zéolithe Y sans modification zéolithe mère.

ZY-1 : Zéolithe Y déssilicatée.

ZY-2 : Zéolithe Y désaluminée.

ZY-3 : Zéolithe Y modifiée par CTAB à ambient temperature.

H<sup>1</sup> NMR : Résonance magnétique nucléaire de proton.

C<sup>13</sup> NMR : Résonance magnétique nucléaire du carbone.

THF : Tétrahydrofurane.

## **LITE DES TABLEAUX**

---

### **Liste des tableaux**

<b>Tableau III. 1</b> : Propriétés texturales de la zéolithe oméga et matériaux modifiés.....	64
<b>Tableau III.2</b> : Etude comparative entre la capacité d'adsorption du toluène réalisée sur différents adsorbants.....	80
<b>Tableau IV.1</b> : Propriétés texturales de la zéolithe Y et de ses matériaux modifiés.....	92
<b>Tableau IV. 2</b> : Effet de la masse et de la nature du catalyseur sur l'addition de Michael .....	95
<b>Tableau IV.3</b> : Effet de la température sur l'addition de Michael.....	97
<b>Tableau IV. 4</b> : Effet du solvant sur l'addition de Michael.....	98
<b>Tableau IV.5</b> : Variation de l'accepteur Michael de la méthylvinylcétone.....	99
<b>Tableau IV.6</b> : Variation de l'accepteur Michael de l'acroléine.....	100
<b>Tableau IV.7</b> : Variation du cas d'accepteur de Michael.....	101

# *LISTE DES FIGURES*

---

## Liste des Figures

<b>Figure I.1</b> : Unité de construction de structure de la zéolithe.....	6
<b>Figure I.2</b> : La relation entre le tétraèdre la SBU et PBU.....	7
<b>Figure I.3</b> : Structure poreuse de zéolithes étudiées dans ce travail. (A) : la zéolithe FAU, (B) : la zéolithe Omega.....	8
<b>Figure I.4</b> : Synthèse hydrothermale des zéolithes. Les matières premières (liaisons Si-O et Al-O) sont transformées par un milieu minéralisant aqueux (OH et / ou F) dans le produit cristallin (liaisons Si-O-Al) dont la microporosité est définie par la structure cristalline.....	10
<b>Figure I.5</b> : vaste domaine des applications des zéolithes.....	14
<b>Figure I.6</b> : La représentation schématique de diverses stratégies pour les zéolithes mésoporeuses.....	15
<b>Figure I.7</b> : La description schématique des réactions d'hydrolyse impliquées dans la démétallation.....	16
<b>Figure I.8</b> : Illustration schématique de l'incorporation de mésopores à des zéolithes conventionnelles lors de la désilication alcaline.....	18
<b>Figure I.9</b> : La structure de la Faujasite.....	20
<b>Figure I.10</b> : Représentation de structure de la zéolithe Y.....	21
<b>Figure I.11</b> : Dimension et diamètre de la zéolithe Oméga (a) : cage gmelinite, (b) : 8 canal annulaires, (c) : 12 canal annulaire.....	23
<b>Figure II.1</b> : Organigramme de la synthèse de la zéolithe Oméga.....	37
<b>Figure II.2</b> : Organigramme de la synthèse de la zéolithe Y.....	38
<b>Figure II.3</b> : Organigramme de différentes méthodes utilisées pour la préparation de zéolithe Oméga micro-mésoporeuse.....	40
<b>Figure II.4</b> : Organigramme de différentes méthodes utilisées pour la préparation de zéolithe Y micro-mésoporeuse.....	41

## ***LISTE DES FIGURES***

---

<b>Figure II.5</b> : Principe de fonctionnement de diffraction des rayons X.....	44
<b>Figure II.6</b> : Principe de fonctionnement de l'analyse thermogravimétrique.....	45
<b>Figure II.7</b> : Les différentes isothermes d'adsorption d'azote.....	48
<b>Figure II.8</b> : Principe de fonctionnement de la spectroscopie infrarouge.....	49
<b>Figure II.9</b> : Principe de fonctionnement de MEB.....	52
<b>Figure II.10</b> : Principe de fonctionnement de l'analyse DRS.....	53
<b>Figure II.11</b> : Principe de fonctionnement d'un spectromètre RMN.....	55
<b>Figure II.12</b> : Principe de fonctionnement de spectrophotomètre UVVisible.....	56
<b>Figure III.1</b> : Diffractogramme de rayons X de la zéolithe oméga et de ses matériaux modifiés.....	63
<b>Figure III.2</b> : Isothermes d'adsorption et désorption d'argon de la zéolithe Oméga et ses matériaux modifiés.....	65
<b>Figure III.3</b> : Distribution de la taille des pores de différents matériaux.....	66
<b>Figure III.4</b> : spectres infrarouge de la zéolithe oméga et de ses matériaux modifiés.....	67
<b>Figure III.5</b> : Courbes ATG de la zéolithe oméga non-calcinée et de ses matériaux modifiés par CTA <sup>+</sup> .....	69
<b>Figure III.6</b> : Courbes ATG (a) et dTG (b) de zéolithe oméga calcinée et de ses matériaux modifiés.....	70
<b>Figure III.7</b> : Images MEB de différents matériaux.....	72
<b>Figure III.8</b> : Adsorption du toluène sur la zéolithe oméga et ses matériaux modifiés.....	74
<b>Figure III.9</b> : Corrélation entre surface SBET, volume poreux et capacité d'adsorption du toluène.....	75
<b>Figure III.10</b> : Spectres infrarouge de différents matériaux après l'adsorption du toluène.....	76

## ***LISTE DES FIGURES***

---

<b>Figure III.11:</b> Réutilisation des matériaux (ZO1) et (ZO3).....	77
<b>Figure III.12:</b> Courbes de dTG de différents matériaux après l'adsorption du toluène.....	78
<b>Figure IV.1 :</b> Diffractogrammes DRX de différents matériaux.....	89
<b>Figure IV.2 :</b> Spectres FTIR de la zéolithe Y et de ses matériaux modifiés.....	90
<b>Figure IV.3 :</b> Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K de la zéolithe Y et ses matériaux modifiés.....	92
<b>Figure IV.4 :</b> Potentiel zêta de la zéolithe Y et de ses matériaux modifiés.....	93
<b>Figure IV.5 :</b> Réutilisation de la zéolithe ZY0.....	102
<b>Figure IV.6 :</b> Mécanisme d'addition de Michael d'acroléine au $\beta$ -cétoester en utilisant la zéolithe Y comme catalyseur acide de Lewis.....	103

# SOMMAIRE

---

## *SOMMAIRE*

<i>INTRODUCTION GENERALE</i> .....	1
<i>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</i>	
I.1. Généralités sur les zéolithes.....	6
I.2. Structure des zéolithes.....	7
I.3. Nomenclature des zéolithes.....	8
I.4. La synthèse hydrothermale des zéolithes.....	9
I.4.1. Mécanisme de formation des zéolithes.....	10
I.4.2. D'autres méthodes de synthèse des zéolithes.....	11
I.5. Propriétés et applications des zéolithes.....	11
I.5.1. La catalyse.....	11
I.5.2. Echange d'ions.....	12
I.5.3 Adsorption et séparation.....	13
I.5.4. Acidité et basicité.....	13
I.5.5. Autres applications des zéolithes.....	14
II. Zéolithes micro-mésoporeuse.....	14
II.1. Modification des zéolithes.....	15
II.2. Stratégies modernes pour la synthèse des zéolithes micro-mésoporeuses.....	16
II.1.1.La désalumination.....	17
II.1.2.La désilication.....	17

## SOMMAIRE

---

III .Applications des zéolithes micro-mésoporeuses.....	18
III.1 .Catalyse .....	18
III.1.1. Catalyse acido-basique.....	18
III.1.2 .Catalyseur redox.....	19
IV .Choix de zéolithes de cette étude.....	19
IV.1 .Structure et composition de la zéolithe Y.....	19
IV.1.1. Synthèse de la zéolithe Y.....	21
IV.1.2 Propriétés et applications de la zéolithe Y.....	21
IV.2.1 .Structure et composition de la zéolithe Oméga.....	22
IV.2.2. Synthèse de la zéolithe Oméga.....	24
IV.2.3 .Propriétés et applications de la zéolithe Oméga.....	24
Références bibliographiques de chapitre I.....	25

### ***CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES***

Introduction.....	36
I. Méthodes de synthèse de zéolithes étudiées.....	36
I.1. Préparation de la zéolithe Oméga.....	36
I.2.Préparation de la zéolithe Y.....	37
II.Préparations des catalyseurs.....	39
II.1. Préparation des catalyseurs à base de la zéolithe Oméga.....	39
II.1.1. Désilication de la zéolithe Oméga.....	39
II.1.2.Désalumination de la zéolithe Oméga.....	39
II.1.3. Synthèse de zéolithe oméga micro-mésoporeuse par CTAB.....	39
II.2. Préparation des catalyseurs à base de la zéolithe Y.....	40

## SOMMAIRE

---

II.2.1. Desilication de la zéolithe Y.....	40
II.2.2. Désalumination de la zéolithe Y.....	40
II.2.3. La préparation de la zéolithe Y micro-mésoporeuse par CTAB .....	41
III. Description des méthodes d'applications des matériaux étudiés.....	42
III.1. Test catalytique Addition de Michael catalysée par la zéolithe Y modifiée.....	42
III.2. Adsorption du toluène.....	42
IV. Méthodes de caractérisations des matériaux.....	43
IV.1. Diffraction des Rayons X.....	43
IV.2. Analyse Thermogravimétrique ATG/dTG.....	44
IV.3. Détermination de la surface Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	46
IV.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	49
IV.5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	51
IV.6. Reflectance de diffusions Ultra-Violettes visibles (UV-ref).....	52
IV.7. Résonance Magnétique Nucléaire du Carbone et du Proton (RMN) $C^{13}, H^1$ .....	54
IV.8. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible.....	55
Références bibliographiques chapitre II.....	57
<b><i>CHAPITRE III : Adsorption et caractérisation du toluène sur la zéolithe oméga</i></b>	
Introduction.....	60
III.1. Caractérisation des matériaux.....	62
III.1.1. Diffraction de rayons X.....	62
III.1.2. Propriétés texturales.....	63
III.1.3. Étude par spectroscopie infrarouge.....	66
III.1.4. Propriétés thermiques.....	67
III.1.5. Morphologie.....	71
III.2. Adsorption du toluène.....	73
III.2.1. Isothermes d'adsorption du toluène.....	73
III.2.2. Réutilisation des adsorbants.....	76

## SOMMAIRE

---

III.2.3 Étude comparative.....	79
Références bibliographiques chapitre III.....	82
<b>CHPAITRE IV : REACTION DE MICHAEL CATALYSEE PAR LA ZEOLITHE Y</b>	
<b>MODIFIEE</b>	
Introduction.....	87
IV. Résultats et discussion.....	89
IV.1. Propriétés structurelles.....	89
IV.2. Étude par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	90
IV.3. Propriétés texturales.....	91
IV.4. Analyse des charges de surface.....	93
IV.5 Addition de Michael.....	94
IV.5.1. Effet de la masse et de la nature du catalyseur.....	94
IV.5.2. Effet de la température.....	96
IV.5.3. Effet du solvant.....	97
IV.6 .Généralisation de la méthode.....	98
IV.6.1.Cas de méthyl vinyl cétone.....	98
IV.6.2. Cas de l'acroléine.....	99
IV.6.3. Autres accepteurs.....	101
IV.7. Réutilisation.....	102
IV.8 .Mécanisme proposé.....	103
Références bibliographiques chapitre IV.....	105
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	110
<b>ANNEXE</b> .....	112
<b>LISTE DE PRODUCTION SCIENTIFIQUE</b> .....	

# **INTRODUCTION GENERALE**

### INTRODUCTION GENERALE

Les zéolithes sont des matériaux microporeux cristallins avec des structures bien définies construites par des unités tétraédriques  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ , elles sont liées par des atomes d'oxygène qui créent une variété de canaux et des cages, de taille et de forme très uniformes. Ces matériaux sont reconnus par des propriétés intéressantes telles que l'activité catalytique [1], la sélectivité [2], la stabilité thermique [3] ainsi que l'acidité [4] et (nature des cations de compensation, etc.) [4].

En raison de ces diverses propriétés les zéolithes sont largement utilisées comme catalyseurs dans différents domaines notamment la catalyse [6-10] l'adsorption et l'échange d'ions [11-13].

En particulier pour les zéolithes à petits et moyens canaux, ces derniers ne sont pas accessibles en raison de limitation de diffusion des molécules volumineuses, du fait qu'elle peut conduire à une mauvaise performance des catalyseurs zéolithiques suite au blocage des pores et la désactivation des sites actifs [14,16].

Afin d'élargir le champ d'applications des zéolithes améliorer leurs performances catalytiques, une solution alternative pour résoudre ce problème en préparant des nouveaux matériaux micro-mésopores ou zéolithes mésoporeuses.

Les zéolithes mésoporeuses ou hiérarchiques actuellement, ces matériaux ont connus une large application due à leurs caractéristiques considérées autant que matériaux microporeux (taille de pore distincte, forte acidité, stabilité hydrothermale élevée et sélectivité catalytique) et matériaux mésoporeux [17,18].

Ces matériaux améliorent non seulement les propriétés catalytiques mais permettent également d'étendre leur application à d'autres domaines tels que: nanomédecine, électronique, optique et d'autres [19-21].

Un certain nombre d'approches a été introduit dans le domaine de la synthèse des zéolithes mésoporeuse, ces approches peuvent être divisées en deux principales méthodes :

- ✚ Modification in-situ : cette méthode est basée sur l'utilisation des agents structurants durs ou souples, tels que des nanotubes de carbone, polymères et tensioactifs [22-24]. Cette méthode a pour but d'améliorer l'accessibilité des sites actifs et l'efficacité des transports reposant sur une hiérarchie des pores dans les cristaux de zéolithe, afin de synthétiser une zéolithe appelée mésostructurée ou hiérarchisée.

## INTRODUCTION GENERALE

---

Les principaux inconvénients de cette méthode sont le coût élevé des agents structurants et certaines difficultés à éliminer les espèces organiques après la synthèse hydrothermale, ce qui pourrait affecter le degré d'ordre structurel du matériau résultant.

✚ Méthode post-synthèse: elle consiste à la création des mésopores intracristallins par la désalumination/ou la désilication (par vaporisation, traitement chimique, lavage acide et base) [25-29], la méthode post-synthèse est une méthode simple et efficace, tout en étant pratique pour adoption industrielle.

L'objectif global de cette étude est d'étudier les propriétés de deux types de zéolithes: La zéolithe oméga et la zéolithe Y, ces dernières ont été synthétisées par voie hydrothermale dans des conditions bien définies après modification par désalumination et désilication et préparation par CTAB afin de créer une certaine mésoporosité.

Après les matériaux résultants ont été testés dans différentes applications, l'adsorption du toluène par la zéolithe oméga modifiée et la synthèse organique dont la réaction d'aza de Michael catalysée par la zéolithe Y.

Ce manuscrit sera donc divisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique pour présenter les principaux résultats de la littérature concernant les zéolithes leurs synthèses leurs propriétés et leurs applications.

Cette partie de notre travail s'intéresse aussi aux zéolithes à leurs différentes modifications et leurs multiples applications ainsi qu'à la présentation de deux types (zéolithe Y et oméga).

Le deuxième chapitre est destiné à l'expérimentation. Cette dernière présente les méthodes de synthèses des zéolithes et les tests catalytiques de chaque type de zéolithes décrit. Afin de confirmer la structure cristalline et plusieurs propriétés, plusieurs techniques de caractérisations ont été utilisées (DRX, IR, MEB, UV-visible, ATG, RMN.....)

Dans le troisième chapitre présente les résultats et discussions concernant les caractérisations de l'étude d'adsorption du toluène par la zéolithe oméga modifiée.

Le quatrième chapitre s'appuyant sur la discussion et les résultats expérimentaux décrit par l'addition de Michael catalysée par la zéolithe Y modifiée.

Enfin, une conclusion générale est présentée.

### Références bibliographiques

- [1] Lee, S. U., Lee, Y. J., Kwon, S. J., Kim, J. R., & Jeong, S. Y. (2021). Pt-Sn Supported on Beta Zeolite with Enhanced Activity and Stability for Propane Dehydrogenation. *Catalysts*, 11(1), 25.
- [2] Xing, C., Li, M., Zhang, G., Noreen, A., Fu, Y., Yao, M., ... & Amoo, C. C. (2021). Syngas to isoparaffins: Rationalizing selectivity over zeolites assisted by a predictive isomerization model. *Fuel*, 285, 119233.
- [3] Masika, E., & Mokaya, R. (2021). Correction: Exceptional gravimetric and volumetric hydrogen storage for densified zeolite templated carbons with high mechanical stability. *Energy & Environmental Science*.
- [4] Kim, J., Kwon, E. E., Lee, J. E., Jang, S. H., Jeon, J. K., Song, J., & Park, Y. K. (2021). Effect of zeolite acidity and structure on ozone oxidation of toluene using Ru-Mn loaded zeolites at ambient temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 403, 123934.
- [4] Zhang, Y., Huo, Y., Tang, K., Xu, W., Lu, X., Ma, R., ... & Zhu, W. (2021). Role of the pore-opening structure and hydrophobicity of stannosilicate zeolites in Baeyer–Villiger oxidation. *Journal of Catalysis*, 394, 8-17.
- [5] Nezam, I., Zhou, W., Gusmão, G. S., Realff, M. J., Wang, Y., Medford, A. J., & Jones, C. W. (2021). Direct aromatization of CO<sub>2</sub> via combined CO<sub>2</sub> hydrogenation and zeolite-based acid catalysis. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 45, 101405.
- [6] Muhammad, I., & Manos, G. (2021). Simultaneous pretreatment and catalytic conversion of polyolefins into hydrocarbon fuels over acidic zeolite catalysts. *Process Safety and Environmental Protection*, 146, 702-717.
- [7] Kostyniuk, A., Bajec, D., & Likozar, B. (2021). Catalytic hydrogenation, hydrocracking and isomerization reactions of biomass tar model compound mixture over Ni-modified zeolite catalysts in packed bed reactor. *Renewable Energy*, 167, 409-424.
- [8] Horta-Fraijo, P., Smolentseva, E., Simakov, A., José-Yacaman, M., & Acosta, B. (2021). Ag nanoparticles in A4 zeolite as efficient catalysts for the 4-nitrophenol reduction. *Microporous and Mesoporous Materials*, 312, 110707.
- [9] Xie, P., Pu, T., Aranovich, G., Guo, J., Donohue, M., Kulkarni, A., & Wang, C. (2021). Bridging adsorption analytics and catalytic kinetics for metal-exchanged zeolites. *Nature Catalysis*, 1-13.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [10] Wang, H., Qu, Z. G., Yin, Y., Bai, J. Q., & He, C. (2021). Prediction of the effective thermal conductivity of an adsorption bed packed with 5A zeolite particles under working conditions. *International Journal of Thermal Sciences*, 159, 106630.
- [11] Boscherini, M., Miccio, F., Papa, E., Medri, V., Landi, E., Doghieri, F., & Minelli, M. (2021). The relevance of thermal effects during CO<sub>2</sub> adsorption and regeneration in a geopolymer-zeolite composite: Experimental and modelling insights. *Chemical Engineering Journal*, 408, 127315.
- [12] Al-Sheikh, F., Moralejo, C., Pritzker, M., Anderson, W. A., & Elkamel, A. (2021). Batch adsorption study of ammonia removal from synthetic/real wastewater using ion exchange resins and zeolites. *Separation Science and Technology*, 56(3), 462-473.
- [13] Djamel, N., & Samira, A. (2021). Mechanism of Cu<sup>2+</sup> ions uptake process by synthetic NaA zeolite from aqueous solution: Characterization, Kinetic, intra-crystalline diffusion and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 323, 114642.
- [14] Srivastava, R. (2018). Synthesis and applications of ordered and disordered mesoporous zeolites: Present and future prospective. *Catalysis Today*, 309, 172-188.
- [15] Ren, X. Y., Cao, J. P., Zhao, S. X., Zhao, X. Y., Feng, X. B., Liu, T. L., ... & Wei, X. Y. (2021). Insights into coke location of catalyst deactivation during in-situ catalytic reforming of lignite pyrolysis volatiles over cobalt-modified zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 613, 118018.
- [16] Díaz, M., Epelde, E., Valecillos, J., Izaddoust, S., Aguayo, A. T., & Bilbao, J. (2021). Coke deactivation and regeneration of HZSM-5 zeolite catalyst in the oligomerization of 1-butene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 120076.
- [17] Xu, L., & Sun, J. (2016). Recent Advances in the Synthesis and Application of Two-Dimensional Zeolites. *Advanced Energy Materials*, 6(17), 1600441.
- [18] Hartmann, M., Machoke, A. G., & Schwieger, W. (2016). Catalytic test reactions for the evaluation of hierarchical zeolites. *Chemical Society Reviews*, 45(12), 3313-3330.
- [19] Martínez, C., & Corma, A. (2011). Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes. *Coordination Chemistry Reviews*, 255(13-14), 1558-1580.
- [20] Mintova, S., Jaber, M., & Valtchev, V. (2015). Nanosized microporous crystals: emerging applications. *Chemical Society Reviews*, 44(20), 7207-7233.
- [21] Yang, G., Wei, Y., Xu, S., Chen, J., Li, J., Liu, Z., ... & Xu, R. (2013). Nanosize-enhanced lifetime of SAPO-34 catalysts in methanol-to-olefin reactions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(16), 8214-8222.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [22] Zhang, R., Zhong, P., Arandiyani, H., Guan, Y., Liu, J., Wang, N., ... & Fan, X. (2020). Using ultrasound to improve the sequential post-synthesis modification method for making mesoporous Y zeolites. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 1-13.
- [23] Nematzadeh, M., Tayebi, M., & Samadvand, H. (2021). Prediction of ultrasonic pulse velocity in steel fiber-reinforced concrete containing nylon granule and natural zeolite after exposure to elevated temperatures. *Construction and Building Materials*, 273, 121958.
- [24] Abdulredha, M., Kadhim, N. R., Hussein, A. H., Almutairi, M., Alkhaddar, R., Yeboah, D., ... & AlKhayyat, A. (2021, February). Zeolite as a natural adsorbent for nitrogenous compounds removal from water. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 1058, No. 1, p. 012009). IOP Publishing.
- [25] Zhu, Z., Ma, H., Liao, W., Tang, P., Yang, K., Su, T., ... & Lü, H. (2021). Insight into tri-coordinated aluminum dependent catalytic properties of dealuminated Y zeolites in oxidative desulfurization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 120022.
- [26] Zhu, Z., Ma, H., Liao, W., Tang, P., Yang, K., Su, T., ... & Lü, H. (2021). Insight into tri-coordinated aluminum dependent catalytic properties of dealuminated Y zeolites in oxidative desulfurization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 120022.
- [27] Sree, S. P., Radhakrishnan, S., Geerts, L., Van der Donck, T., Vanbutsele, G., Breynaert, E., ... & Martens, J. A. (2021). Hierarchical ISI-1 zeolite catalyst for hydroconversion of long-chain paraffins. *Catalysis Science & Technology*, 11(4), 1519-1525.
- [28] Pan, M., Zheng, J., Ou, Y., Wang, Q., Zhang, L., & Li, R. (2021). A facile approach for construction of hierarchical zeolites via kinetics. *Microporous and Mesoporous Materials*, 110983.
- [29] Khazipova, A. N., Travkina, O. S., Agliullin, M. R., Pavlova, I. N., Kutepov, B. I., & Dyakonov, V. A. (2021). Modification of the Physicochemical Properties of High-Crystallinity Granular Y Zeolite by Steam Heating and Acid Treatment. *Petroleum Chemistry*, 61(3), 284-291.

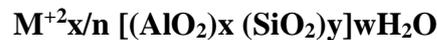
**CHAPITRE I**  
**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

## I.1. Généralités sur les zéolithes

En 1756, le minéralogiste suédois Axel Fredrik Cronstedt découvrit la zéolithe naturelle. Depuis, environ 50 types de zéolithes naturelles et 248 synthétiques ont été découverts [1,2].

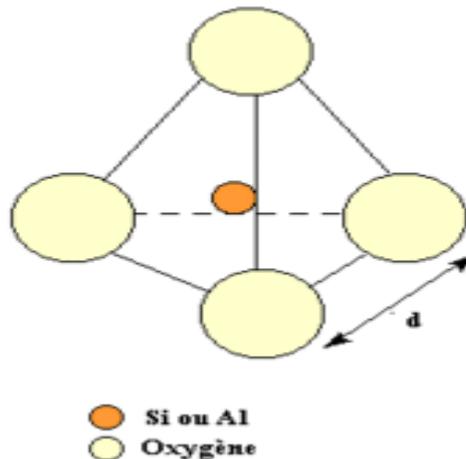
Les zéolithes sont des solides cristallins d'aluminosilicates dont le diamètre est inférieur à 2 nm. Ils peuvent être décrits comme un cadre de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  réticulés liés par un atome oxygène commun. La substitution de  $\text{Si}^{+4}$  par un ion trivalent  $\text{Al}^{+3}$  génère une charge négative dans le réseau, qui nécessite être indemnisé.

La formule générale des zéolithes peut s'écrire  $\text{M}_{x/n} [(\text{AlO}_2)_x (\text{SiO}_2)_y]_z \text{H}_2\text{O}$ , où la charpente est représentée entre crochet,  $\text{M}$  représente un cation échangeable soit métallique (alcalin, alcalino-terreux ou métal de transition) soit un ammonium, soit un proton qui compense la charge négative résultant de la charpente.



Où  $\text{M}$  représente un cation échangeable de valence  $n$ ,  $x$  est le nombre d'atomes d'aluminium varie de 2 à 10,  $y$  le nombre d'atomes de silicium varie de 2 à 7 et  $w$  le nombre de molécules d'eau par maille [3].

**AlO4/SiO4 tétraédriques**



**Figure I.1** : Unité de construction de structure de la zéolithe [4].

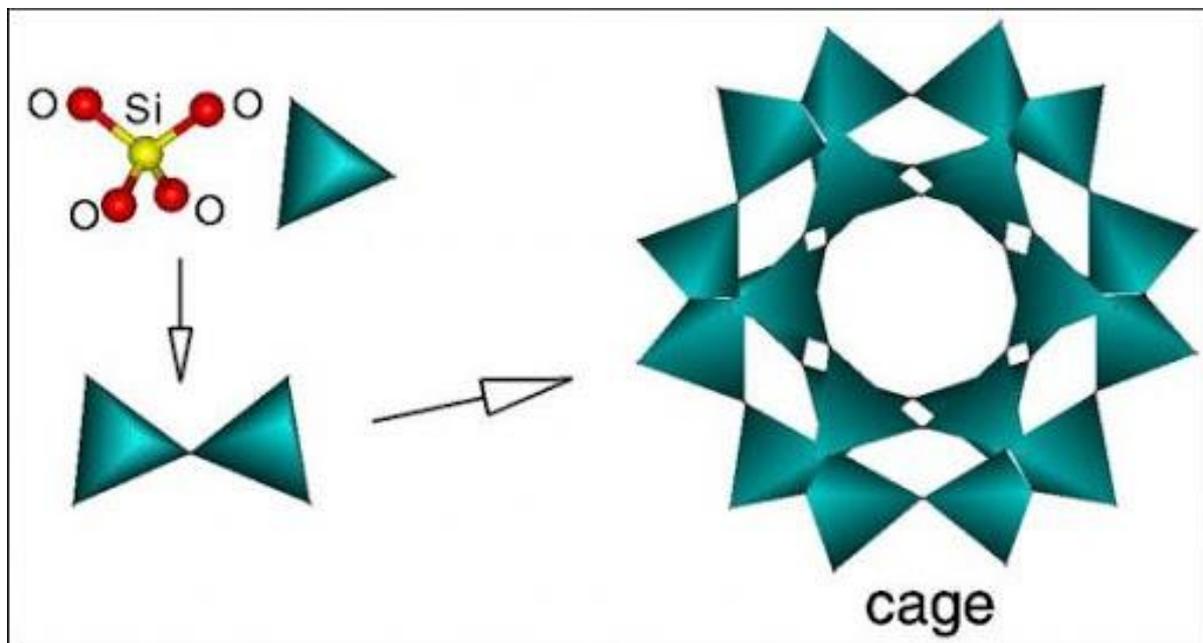
Ainsi on distingue les solides mésoporeux, dont la taille des pores est comprise entre 2 et 50 nm, et les solides macroporeux dont le diamètre de pores excède les 50 nm.

## I.2. Structure des zéolithes

L'unité de construction secondaire (SBU) d'une zéolithe peut être définie comme un réseau infini des blocs de construction identiques d'unités répétitives la relation entre le tétraèdre, et la PBU et SBU peut être vue dans la Figure I.2. L'unité secondaire est l'unité principale utilisée pour décrire la structure de la zéolithe, à l'exception de l'eau et les cations présents dans la structure de la zéolithe.

Il y a neuf SBU connu qui décrivent toutes les structures de zéolithes connues. Des cations peuvent être vus dans les pores des zéolithes, ce qui compense la charge négative résiduelle résultant de la substitution isomorphe d'un ion  $\text{Si}^{4+}$  par un ion  $\text{Al}^{3+}$  lors de la formation d'un réseau de zéolithe [5].

Les structures de zéolithe sont générées à partir des SBU et, dans certains cas, des combinaisons de SBU sont utilisées pour les anciennes zéolithes [5].



**Figure I.2 :** La relation entre le tétraèdre la SBU et PBU [6].

La plupart des zéolithes sont classées en trois catégories définies par le nombre d'atomes T (Al et Si) :

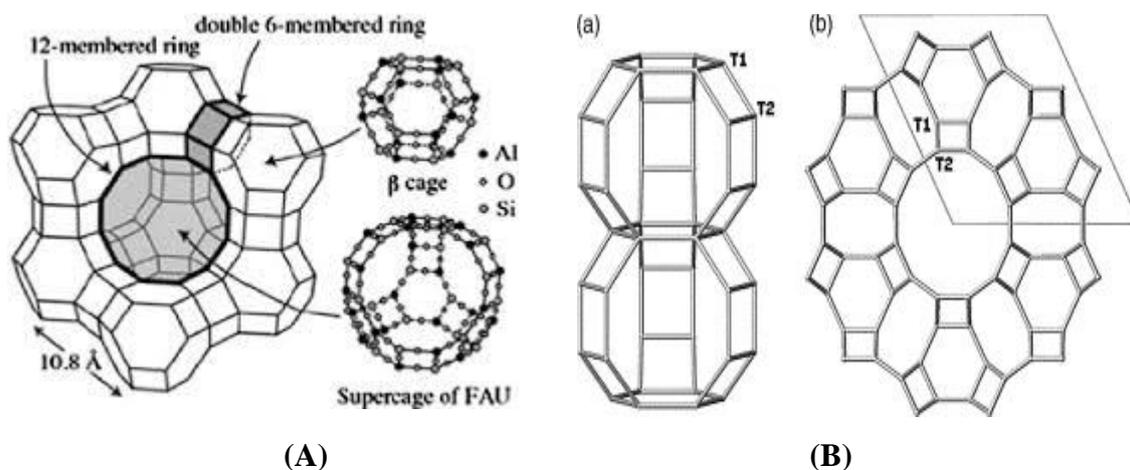
- Les zéolithes à petits pores avec des ouvertures à 8 atomes T qui ont des diamètres libres de 0,3 à 0,45 nm (3-4,5 Å), exemple : LTA, ZSM-4.
- Les zéolithes de taille de pore intermédiaire : ouvertures à 10 atomes T, diamètres libres de 0,45 à 0,6 nm (4,5-6 Å), exemple : FER, MCM22.
- Les zéolithes à larges pores : ouvertures à 12 atomes T, diamètres libres de 0,6 à 0,8 nm (6 à 8 Å), exemple : FAU, LTL.

### I.3. Nomenclature des zéolithes

Pour désigner les structures zéolithiques, la commission de l'Association internationale des zéolithes (IZA) a défini un code composé de trois lettres majuscules. Par exemple, FAU correspond à la structure Faujasite à laquelle les zéolithes bien connues X et Y.

Une notation courte donne une description du système poreux : direction des canaux, nombre d'atomes T dans les ouvertures de pore, diamètre cristallographique libre de l'ouverture (en Å), 1, 2 ou 3 astérisques indiquant si le système est mono-, bi- ou tridimensionnel.

Cette notation courte doit cependant être complétée par la représentation graphique du système poreux, celle-ci montrant la présence de cages ou/et de canaux et leur taille, information essentielle pour les applications catalytiques



**Figure I.3 :** Structure poreuse de zéolithes étudiées dans ce travail. (A) : la zéolithe FAU, (B) : la zéolithe Omega.

#### I.4. La synthèse hydrothermale des zéolithes

Il est rapporté que la zéolithe pourrait être synthétisée par différentes méthodes. La méthode la plus courante est la synthèse hydrothermale.

La méthode hydrothermale comprend également la cristallisation de la zéolithe à partir de systèmes aqueux [7-9]. Il ya des travaux où ils ont préparés les zéolithes en utilisant des agents de direction de structure (OSDA) [10]. Cependant, il existe un nombre limité de zéolithes qui peuvent être synthétisés par des routes sans OSDA [11,12].

Une synthèse hydrothermale des zéolithes typiques peut être décrite en termes plus brefs comme suit [13] :

1. Réactifs amorphes contenant de la silice et de l'alumine sont mélangés avec une source de cations, généralement dans un milieu basique (pH élevé).
2. Le mélange réactionnel aqueux est souvent chauffé (pour températures de réaction supérieures à 100 °C) dans un autoclave.
3. Pendant un certain temps après avoir atteint la température de synthèse, les réactifs restent amorphes.
4. Après la «période d'induction» ci-dessus, le produit de zéolithe cristalline peut être détecté.
5. Peu à peu, pratiquement tout le matériau amorphe est remplacé par une masse approximativement égale de zéolithe cristaux (qui sont récupérés par filtration, lavage et séchage).



**Figure I.4 :** Synthèse hydrothermale des zéolithes. Les matières premières (liaisons Si-O et Al-O) sont transformées par un milieu minéralisant aqueux (OH et / ou F) dans le produit cristallin (liaisons Si-O-Al) dont la microporosité est définie par la structure cristalline.

#### I.4.1. Mécanisme de formation des zéolithes

Le mécanisme de formation de la zéolithe est composé de deux principaux processus: La nucléation et la cristallisation. Afin de modifier certaines propriétés de zéolithe, ces deux procédures seront perturbées.

Le taux de nucléation plus faibles donne lieu à des tailles cristallines plus grandes, par conséquent, une zéolithe plus petite peut être obtenue en accélérant la vitesse de nucléation. La formation de zéolithe à petits cristaux en l'absence de modèle organique [14].

Il a été proposé que la formation de zéolithe plus petite le cristal dépend de la quantité de noyaux d'aluminosilicate, c.-à-d. la dissolution de la silice par adsorption d'Al conduit à la libération d'anions de silice monomères qui réagissent rapidement avec les anions d'aluminate pour former aluminosilicate et permet un meilleur contrôle de la formation des noyaux.

De plus, le vieillissement du mélange synthétisé à température ambiante avant la cristallisation peut augmenter le nombre de noyaux et également réduire la taille du cristal. Le vieillissement du mélange de synthèse avant la cristallisation est généralement utilisée pour contrôler la taille de zéolithe.

Le vieillissement du mélange peut augmenter le nombre de noyaux précurseurs notamment à basse température. Le réarrangement structural dans le gel pendant le temps de vieillissement conduit à la formation de précurseurs de noyaux plus homogènes dans le mélange réactionnel [15].

Par conséquent, le vieillissement du mélange de synthèse avant la cristallisation peut augmenter le nombre de noyaux et la croissance. De nombreuses études ont examiné la co-addition d'agents tensioactifs et de substances organiques pour modifier la surface et morphologie de la zéolithe.

#### **I.4.2. D'autres méthodes de synthèse des zéolithes**

Il existe d'autres méthodes de synthèse des zéolithes on cite : le traitement par fusion, ultrasons, micro-ondes, solvothermal et ionothermal et sol-gel [16-21].

### **I.5. Propriétés et applications des zéolithes**

Les zéolithes ont connues des propriétés remarquables ayant une stabilité importante [22], forte acidité [23] leur composition [24], leur type de structure (taille et forme des pores) et de diverses autres propriétés spécifiques (hydrophobicité, nature des cations de compensation, etc.) [25].

En raison de ces propriétés les zéolithes ont été beaucoup utilisées dans nombreuses applications dans différents domaines, notamment en catalyse, l'adsorption et échange de cations.

#### **I.5.1. Catalyse**

L'utilisation de la zéolithe comme catalyseur est un autre aspect pour lequel les zéolithes ont été appliquées industriellement. À propos de 99% du pétrole mondial est dépendant de l'utilisation de la zéolithe comme catalyseur, les propriétés acides des zéolithes résultent de la combinaison des propriétés intrinsèques trouvées dans la zéolithe et ces propriétés sont responsables de son comportement global.

Cependant, la production de sites actifs également connus sous le nom de sites de Bronsted qui résultent de l'échange de cations avec de l'ammonium l'hydroxyde puis la calcination sont considérés comme l'une des étapes les plus importante dans la production de catalyseurs zéolithiques.

Ces sites sont désignés sous le nom d'hydroxyle qui est formé à chaque site du pont d'oxygène près du regroupement du Si-O-Al où le cation qui neutralise la charge négative est représenté par protons. Les sites de Bronsted sont la principale raison pour

laquelle les zéolithes sont utilisées comme catalyseur dans les industries et ceci est à la suite de la formation de groupe hydroxyle à l'intérieur de la structure des pores de la zéolithe qui a un champ électrostatique élevé attirant les molécules de réactifs organique résultant en un réarrangement des liaisons en particulier pendant les réactions qui impliquent la fissuration [26].

La catalyse sur les zéolithes peut être classée en trois classes différentes [27].

- 1) Inorganique réaction : oxydation de  $H_2S$  [28], réduction de  $NO$  en  $NH_3$  [29,30], Oxydation de  $CO$  [31].
- 2) Réactions organiques: alkylation naphthalène [32], benzene [33],.....
- 3) Conversion d'hydrocarbures : craquage [34,35], hydrocraquage [36], isomérisation [37], hydrogénisation [38].

### **I.5.2. Echange d'ions**

La plupart des zéolithes ont une capacité naturelle d'échange d'ions qui en fait un produit commercialement unique des propriétés les plus importantes de la zéolithe. La capacité de la zéolithe pour échanger des ions, permettre le remplacement des cations dans la structure de la zéolithe par un ion extérieur de la solution [39].

Cette propriété de la zéolithe résulte de la substitution isomorphe de la silice ion ( $Si^4+$ ) par un ion aluminium ( $Al^3+$ ) dans l'ossature zéolithique résultant en une charge négative. Différents types de cations peuvent être utilisé pour neutraliser cette charge négative donnant lieu à un équilibre ou une structure zéolithique ionique neutre.

Généralement, les zéolithes sont synthétisés en utilisant l'ion sodium ( $Na^+$ ) comme cation neutralisant dans les pores de la zéolithe et dans un échange ionique, d'autres cations peuvent facilement remplacer l'ion de sodium ( $Na^+$ ).

Le nombre d'ions échangeables détermine la capacité d'échange du matériau ; ainsi, plus la zéolithe est riche en aluminium et plus sa capacité d'échange en cations est grande. Ceci lui a valu d'être utilisée en industrie, nous en citons quelques applications :

L'utilisation des zéolithes pour la purification des eaux usées du bétail [40], des eaux usées des décharges [41], de l'aquaculture [42], adoucissement de l'eau [43].

Industrie nucléaire, où les zéolithes servent aux piégeages des déchets radioactifs par la rétention des ions [44].

### I.5.3 Adsorption et séparation

Le mécanisme d'adsorption par les zéolithes dépend de plusieurs facteurs tels que la taille des pores de la zéolithe, la composition chimique de la zéolithe.

La capacité de la zéolithe agir comme agent d'adsorption indépendamment du mécanisme de contrôle est largement influencé par certaines propriétés spécifiques des zéolithes. Cette propriété est très importante des zéolithes car elle influence directement sur l'application de la zéolithe comme catalyseur ainsi comme séparateur.

L'utilisation des zéolithes comme adsorbant a un avantage environnemental en raison de leur application dans l'huile, les industries du raffinage et de la pétrochimie.

Quelques applications importantes de l'adsorption des molécules, les propriétés de tamisage de la zéolithe comprennent leur utilisation comme agent de séchage, séparation des gaz et séparation du mélange [45-47], les autres applications sont: élimination des aromatiques de la paraffine linéaire [48], élimination d'azote [49], élimination du soufre [50].

### I.5.4 Acidité et basicité

La nature acide des zéolithes est due aux cations métalliques ou hydroxyle sur leur charpente. Dans les zéolithes de type aluminosilicate, la charge  $4+$  sur les atomes de silicium de la charpente aux positions tétraédriques (position T) et les charges  $2-$  sur les atomes d'oxygène coordonnés conduisent au  $\text{SiO}_4$  tétraèdres neutres. Remplacement des atomes de silicium dans le cadre par de l'aluminium les atomes peuvent changer les charges tétraèdres correspondantes de neutres à  $1-$ .

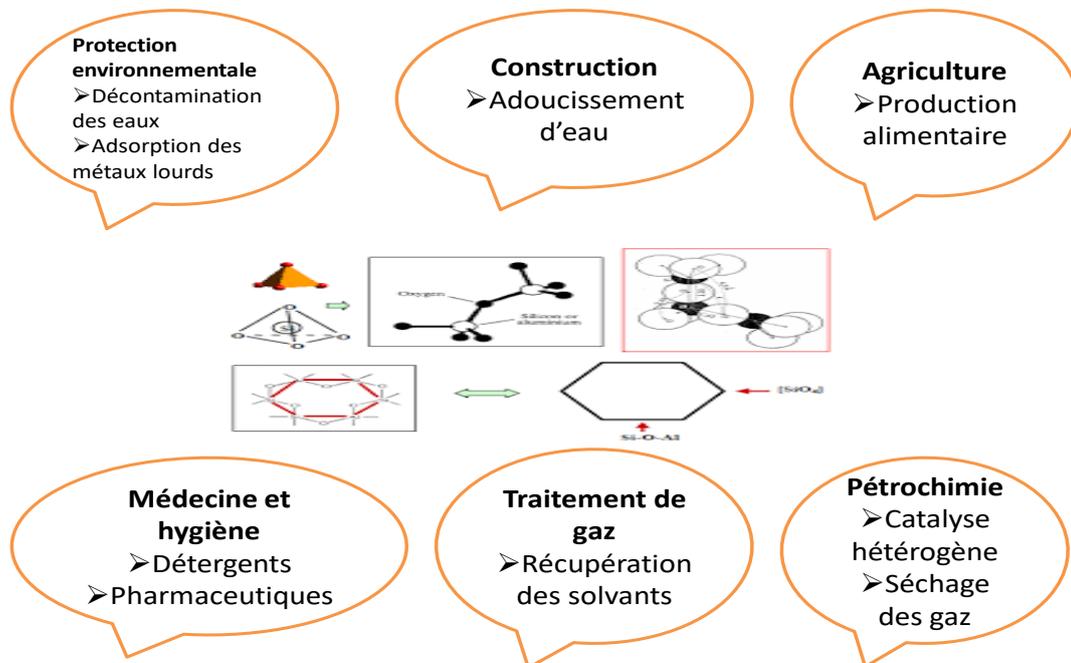
Ces charges d'encadrement négatives sont compensées par du métal extra-ossature cations ou protons hydroxyles formant un site d'acides de Lewis faible ou fort Sites acides de Brønsted, respectivement, responsables de l'activité catalytique des matériaux zéolithiques.

La nature des sites basiques dans les zéolithes est moins bien définie que celle des sites acides. Cela est probablement dû au fait que le cadre de base des atomes d'oxygène ou les cations de métaux alcalins de la zéolithe agissent comme des sites faibles d'acides de Lewis.

La basicité des zéolithes peut être améliorée par un échange de la charge électronégative ou par introduction d'un élément de base de leur structure. Échange alcalin de zéolites dans une solution aqueuse ou par échange d'ions à l'état solide conduit à des matériaux qui possèdent des atomes d'oxygène de charpente basiques de résistance basique relativement faible.

### I.5.5. Autres applications des zéolithes

L'utilisation de zéolithes pour élimination de la toxicité des sols contaminés par des résidus d'herbicide [51], médecine vétérinaire [52], la chimie verte [53], semi-conducteurs [54], production alimentaire [55], revêtements anti-bactérien [56].



**Figure I.5:** vaste domaine des applications des zéolithes [57,58].

## II. Zéolithes micro-mésoporeuse

En raison de leur nature microporeuse, les zéolithes présentent une difficulté pour transporter de grandes molécules. De telles limitations peuvent être évitées. Plusieurs tentatives ont été proposées pour élargir le champ d'application des zéolithes par la création des zéolithes micro-mésoporeuse.

Ces matériaux ont de vastes applications connues en particulier dans les domaines de la catalyse et de l'adsorption suite à leurs porosités, permettant une bonne diffusion de grosses molécules à l'intérieur des pores [59,60].

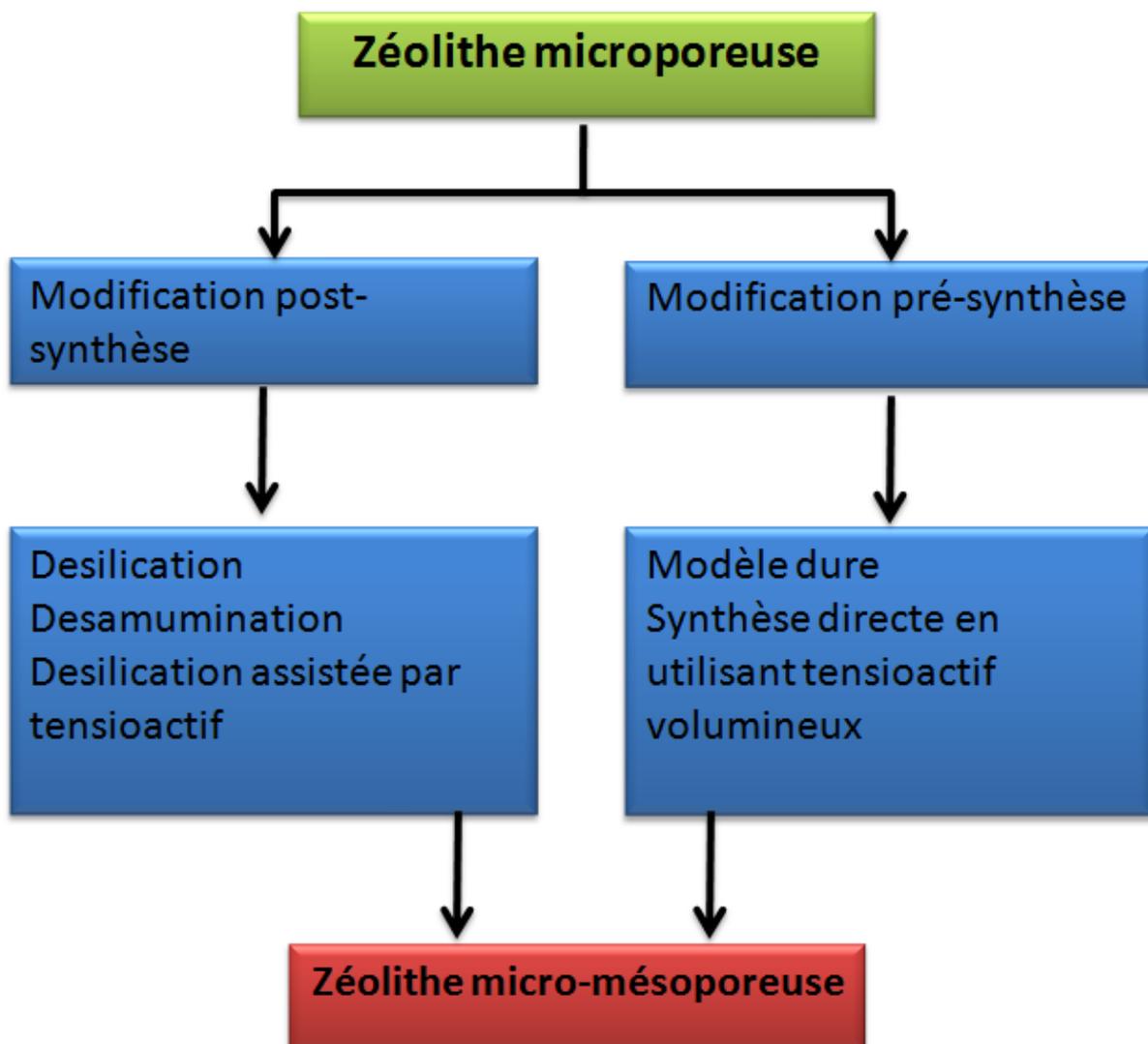
Il existe de nombreuses approches par lesquelles les zéolithes micro-mésoporeuses peuvent être préparées.

## II.1. Modification des zéolithes

La modification des zéolithes avec des mésopores peuvent être obtenues via deux stratégies:

- (1) présynthèse ou modification in-situ.
- (2) modification post-synthèse de zéolithes conventionnelles.

Chacune de ces stratégies a ses propres avantages et limites. Les stratégies les plus courantes utilisant l'approche de modification post-synthèse comprennent la démétallation, comprenant la désalumination et la désilication. En outre la modification post-synthèse inclue l'irradiation micro-ondes et la recristallisation. La Figure I.6 représente toutes les stratégies de modification des zéolithes.



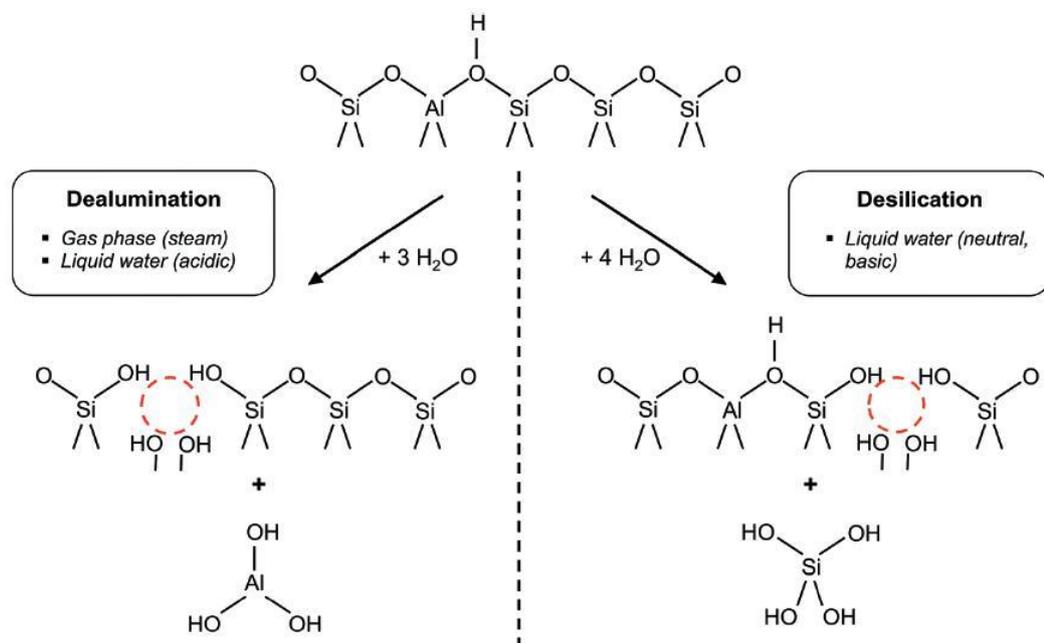
**Figure I.6:** La représentation schématique de diverses stratégies pour les zéolithes mésoporeuses.

## II.2. Stratégies modernes pour la synthèse des zéolithes micro-mésoporeuses

Divers travaux ont mis en évidence les approches efficaces pour produire une mésoporosité secondaire sans extraction sélective d'Al ou de Si [61,62].

La démétallation implique l'élimination des atomes d'Al ou de Si de la charpente de la zéolithe, provoquant par la suite à la formation de la mésoporosité [61,63]. Le principal inconvénient de la démétallation est les dommages structurels qu'elle provoque sur la zéolithe. Les réactions d'hydrolyse principalement impliquées dans la démétallation sont illustrées sur la Figure 7.

L'élimination de l'aluminium de la structure de la zéolithe, communément appelée désaluminisation, est considérée comme l'une des méthodes les plus utiles pour la démétallation.



**Figure I.7 :** La description schématique des réactions d'hydrolyse impliquées dans la démétallation [61].

### II.1.1. La désalumination

C'est un processus qui conduit à enlever l'aluminium de la structure de la zéolithe, il nécessite l'hydrolyse des liaisons Al-O-Si dans la structure des zéolithes ce qui conduit à une mésoporosité améliorée et une bonne stabilité [64-67]. Le but initial de la désalumination était d'atteindre des zéolithes à structure stable avec un rapport Si/Al amélioré, mais la formation inattendue de certains mésopores aléatoires a également été signalée pendant la désalumination [68].

La désalumination être réalisée en trois manières, la vaporisation, la calcination et la lixiviation par l'acide.

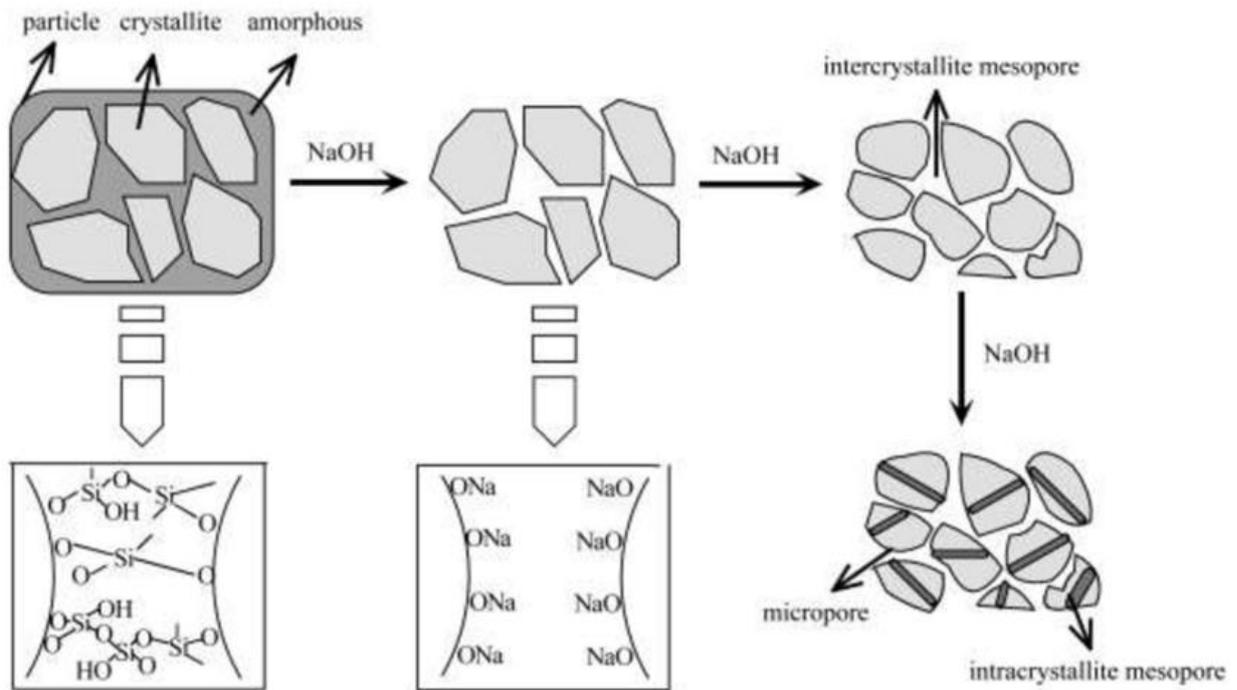
Le processus de cuisson à la vapeur à haute température ( $> 500$  °C) entraîne la rupture des liaisons Al-O-Si et ainsi la génération de pertes d'aluminium et de défauts à lieu simultanément dans la structure de la zéolithe. La perte d'aluminium ouvre la voie au mouvement du silicium moins stable vers les sites perdus et ce mouvement conduit à la formation de domaines riches en silanol. Pendant tout le processus décrit, de nombreux mésopores se forment [69,70].

La formation de débris pendant le processus peut se déposer sur la surface de la zéolithe ou à l'intérieur des pores, conduisant à un blocage des pores et ce problème peut être résolu en combinant le procédé de cuisson à la vapeur avec un traitement acide (tels que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide oxalique) [60,71-73].

### II.1.2. La désilication

La désilication est un autre moyen possible de personnaliser les zéolithes avec un cadre hiérarchique en extrayant sélectivement des atomes de silicium. La Figure 7 illustre la voie de formation mésoporeuse possible à partir de la désilication.

On peut voir sur la Figure I.7 que la cristallinité du matériau parent contient plusieurs défauts internes Si-OH, et les groupes Si-OH situés à la surface externe. Par conséquent, on peut en déduire que la Figure 7 donne une idée générale de l'incorporation de la hiérarchie ou de la mésoporosité dans la zéolithe conventionnelle lors de la désilication alcaline. La génération de mésoporosité à l'aide d'un traitement alcalin par l'hydroxyde de sodium ou l'hydroxyde de potassium [74-77].



**Figure I.8:** Illustration schématique de l'incorporation de mésopores à des zéolithes conventionnelles lors de la désilication alcaline.

### III .Applications des zéolithes micro-mésoporeuses

#### III.1 .Catalyse

##### III.1.1. Catalyse acido-basique

Les matériaux mésoporeux sont considérablement utilisés dans des réactions d'alkylation vu leur large pores responsable de l'activité catalytique, permettant une circulation efficace des espèces chimiques transformées, et une surface d'échange important.

Le problème de la modification de la structure lors de la calcination a ensuite été étudié le nombre d'atomes d'Aluminium tétra-coordonnés diminue après la calcination, certains occupent des sites octaédriques, ce qui les rend inutile pour l'activité catalytique acide, d'autres ont été éliminés de la structure.

Les études montrent que l'acidité du matériau obtenu est identique à celle d'un matériau de même composition, mais qui serait amorphe : il peut donc être utilisé en remplacement de celui-ci, son avantage étant de présenter une très grande surface d'échange potentielle [78,79].

### III.1.2 .Catalyseur redox

Les matériaux mésoporeux contenant l'aluminium sont intéressants car la présence de l'aluminium dans une gamme étendue de rapports Si/Al dans la charpente des mésoporeux entraîne une acidité importante [80]. Avec l'incorporation de divers métaux (Ni, Al, Co, Mg, Fe, Cu) [81,82], il a été constaté que les propriétés catalytiques de ces matériaux pouvaient être améliorées.

La présence d'un métal dans les parois des matériaux mésoporeux a permis de mener des études sur des réactions spécifiques, telle que l'hydroxylation et alkylation du phénol. [83], Oxydation et isomérisation de l'hexane [37, 84,85].

## IV .Choix des zéolithes de cette étude

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressé principalement aux propriétés de deux structures de zéolithes la Faujasite (FAU), plus précisément la zéolithe Y elle se caractérise par une forte acidité et une structure de pores 3D, ce qui en fait un catalyseur acide utile et la zéolithe Mazzite (ZSM-4) oméga caractérisée par une acidité plus élevée, de grandes ouvertures de pores et haute stabilité thermique.

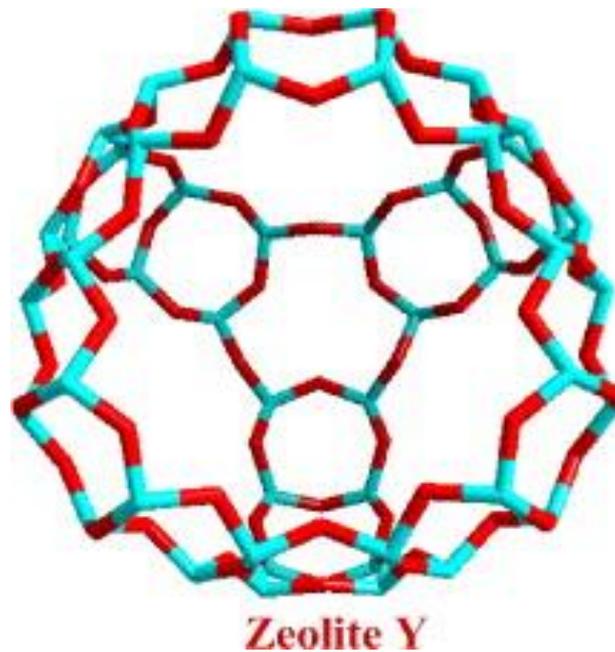
Ces zéolithes ont été étudiée expérimentalement en raison des ses importantes applications dans différents domaines.

### IV.1 .Structure et composition de la zéolithe Y

Les zéolithes faujasites font partie des zéolithes à larges pores et possèdent une surface spécifique de l'ordre 800 m<sup>2</sup>/g.

La Faujasite de type Y c'est une zéolithe hydratée de formule :  $(Ca^{2+}Mg^{2+}Na^{+2})_{29}(H_2O)_{240}[Al_{58}Si_{134}O_{384}]$  de structure cubique (groupe d'espace Fd-3m,  $a = 24.94$ ,  $b = 24.94$ ,  $c = 24.94$  Å ;  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 90$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ).

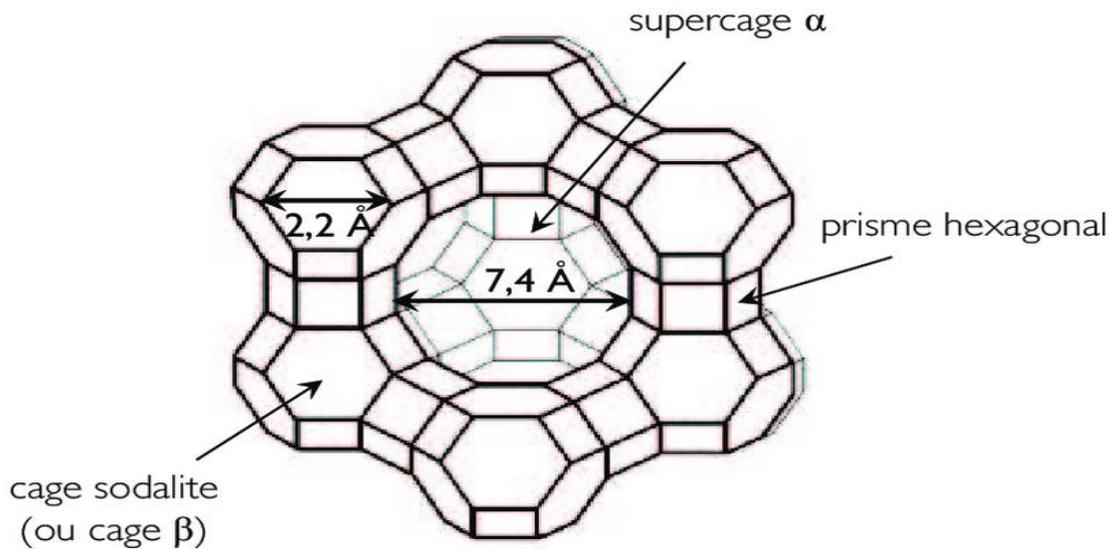
Elle possède une super cage dont le diamètre d'entrée peut atteindre 7.4 Å. Les zéolithes ayant des rapports Si/Al entre 1 et 1,5 sont appelées X, les autres sont appelées Y.



**Figure I.9 :** La structure de la Faujasite.

Les cations extra-charpentes peuvent occuper différents sites dans la structure de la zéolithe, la distribution des cations dans la structure FAU est généralement décrite comme suit [86,87] :

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



**Figure I.10** : Représentation de structure de la zéolithe FAU.

#### IV.1.1. Synthèse de la zéolithe Y

Les faujasites (zéolithes X et Y) sont des zéolithes aluminiques à faible rapport Si/Al et possèdent de larges pores et une grande surface spécifique.

Généralement, la synthèse de la zéolithe Y nécessite un traitement hydrothermal sans l'agent structurant [65,87]. De nombreux chercheurs ont étudié la synthèse de la zéolithe Y à partir des sources naturelles : les cendres des balles de riz, papier aluminium et les cendres volantes de charbon [88,90].

La zéolithe Y est également synthétisée utilisant le kaolin (source d'alumine) en ajoutant la source de silice en tant que matière de départ [91].

#### IV.1.2 Propriétés et applications de la zéolithe Y

Plus de 50 ans la zéolithe Y a été largement utilisée dans le craquage catalytique fluide (FCC) en tant que composant actif principal des catalyseurs [92-94]. C'est principalement en raison de ces plusieurs propriétés importantes telles que :

La structure de pores et acidité appropriées [95,96], excellente stabilité thermique et hydrothermale [97,98], des stratégies de post-modification polyvalentes [99].

Jusqu'à présent, la zéolithe Y est toujours la plus largement utilisée dans l'industrie du raffinage du pétrole [100,101].

Cependant, avec l'épuisement rapide du pétrole brut dans le monde, les propriétés de la zéolithe Y devraient être mises à niveau pour s'adapter au craquage catalytique du pétrole lourd.

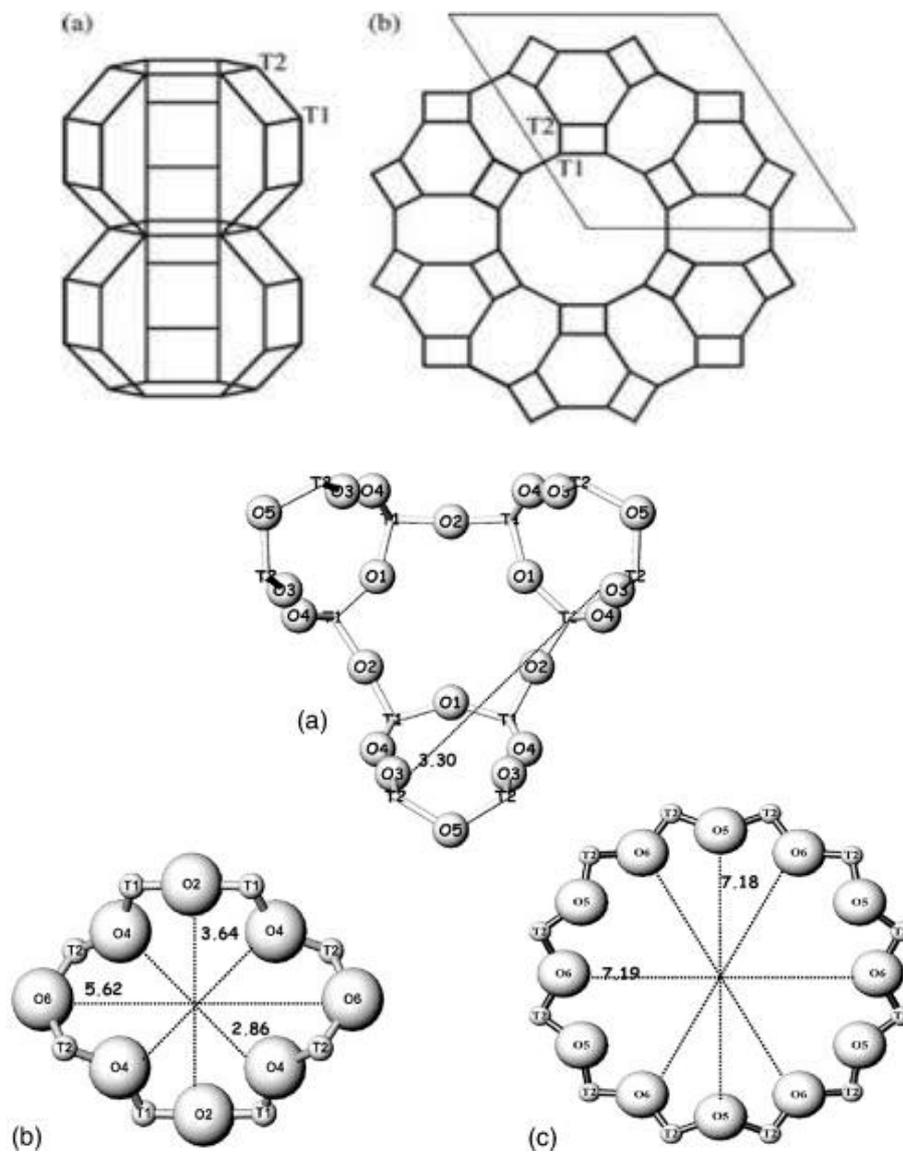
Dans l'élimination des polluants la zéolithe Y a été préparé à partir d'un kaolin égyptien provenant de différentes sources puis utilisée pour l'adsorption de  $Pb^{2+}$  où le pourcentage d'élimination de  $Pb^{2+}$  été d'environ 98,4%. [102].

#### **IV.2.1 .Structure et composition de la zéolithe oméga**

La zéolithe oméga présente le type de charpente MAZ comme l'analogue mazzite minérale naturelle [103], un analogue synthétique de la mazzite minérale naturelle, a été préparé à la fin des années 60 par Union Carbide [104-102].

Il consiste de cages de gmelinite reliées en colonnes parallèles à l'axe c pour produire des canaux principaux avec des anneaux à 12 membres et sa symétrie réelle est  $P63/mmc$  où  $a$   $\frac{1}{4}$  1,8215 nm,  $c$   $\frac{1}{4}$  0,7634 nm [107].

Avec la composition  $(Mg_{2.5}K_2Ca_{1.5}) [Al_{10}Si_{26}O_{72}] -30H_2O$ , décrit pour la première fois par Galli et al. [108] et trouvé dans les affleurements de basalte d'olivine près du sommet du Mont Semiol, (Loire, France). Le nom oméga a été donné par Union Carbide à une zéolithe à gros pores également revendiquée par Mobil sous le nom de ZSM-4 [109,110].



**Figure I.11** : Dimension et diamètre de la zéolithe oméga (a) : cage gmelinite, (b) : 8 canal annulaires, (c) : 12 canal annulaire.

#### IV.2.2. Synthèse de la zéolithe oméga

Jusqu'à présent, la zéolithe oméga a été synthétisée dans un système de cations tétraméthylammonium ( $\text{TMA}^+$ ) en utilisant hydrogel d'aluminosilicate comme source de silice [64,111-114]. Sous l'effet structurant du p-dioxane, la zéolithe oméga a été obtenue à 150 °C avec des rapports Si/Al allant de 3,3 à 4,1 [115].

La zéolithe oméga préparée dans un système  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et glycérol à 125 °C pendant 45 jours avec la silice précipitée extra pure [116,117].

Cela a été trouvé que plusieurs tamis moléculaires microporeux dont la zéolithe oméga pourraient être synthétisé sous haute température (environ 165-180 °C) et pH élevé (environ pH = 10–12,5), la zéolithe oméga peut être aussi synthétisée en utilisant un surfactant le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) comme matrice [118], une autre synthèse ou ils ont utilisés avec succès la pipérazine comme agents de direction de la structure (SDA) pour préparer la zéolithe oméga à 150 °C pendant 4 jours [119].

La zéolithe oméga peut être obtenue par voie de semences, synthèse sans agent directeur de structure organique (sans OSDA) avec un temps étonnamment court (environ 30 h) de traitement hydrothermal [120].

#### IV.2.3 .Propriétés et applications de la zéolithe oméga

En raison de leur grands pores et l'acidité élevée, la zéolithe oméga a été utilisée comme catalyseur important dans divers des domaines tels que l'isomérisation aromatique [121], l'hydratation des oléfines [122], l'alkylation [123], l'isomérisation d'alcane et l'hydrocraquage de gazole réfractaire [124].

### Références bibliographiques

- [1] International Zeolite Association (IZA), (<http://www.iza-structure.org/databases/>).
- [2] Gu, Y., Liu, Z., Yu, C., Gu, X., Xu, L., Gao, Y., & Ma, J. (2020). Zeolite Adsorption Isotherms Predicted by Pore Channel and Local Environmental Descriptors: Feature Learning on DFT Binding Strength. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(17), 9314-9328.
- [3] Čejka, J., Morris, R. E., & Serrano, D. P. (2016). Catalysis on Zeolites—Catalysis Science & Technology. *Catalysis Science & Technology*, 6(8), 2465-2466.
- [4] Georgiev, D., Bogdanov, B., Angelova, K., Markovska, I., & Hristov, Y. SYNTHETIC ZEOLITES-STRUCTURE, CLASIFICACION, CURRENT TRENDS IN ZEOLITE SYNTHESIS.
- [5] Mgbemere, H. E., Ekpe, I. C., & Lawal, G. I. Zeolite Synthesis, Characterization.
- [6] Xu, R., Pang, W., Yu, J., Huo, Q., & Chen, J. Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure. 2009. *Clementi loop Singapore John Wiley*, 679.
- [7] Aguado, S., Polo, A. C., Bernal, M. P., Coronas, J., & Santamaría, J. (2004). Removal of pollutants from indoor air using zeolite membranes. *Journal of Membrane Science*, 240(1-2), 159-166.
- [8] Wu, T. L., Chen, Y. H., & Hsu, W. D. (2021). Phase transition pathway of hydrothermal zeolite synthesis. *Physics and Chemistry of Minerals*, 48(1), 1-10.
- [9] Boukadir, D., Bettahar, N., & Derriche, Z. (2002). Synthesis of zeolites 4A and HS from natural materials. In *Annales de Chimie-Science des materiaux* (Vol. 27, No. 4, pp. 1-13). 23 RUE LINOIS, 75724 PARIS CEDEX 15, FRANCE: EDITIONS SCIENTIFIQUES MEDICALES ELSEVIER.
- [10] Lobo, R. F., Zones, S. I., & Davis, M. E. (1995). Structure-direction in zeolite synthesis. *Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry*, 21(1-4), 47-78.
- [11] Oleksiak, M. D., & Rimer, J. D. (2014). Synthesis of zeolites in the absence of organic structure-directing agents: factors governing crystal selection and polymorphism. *Reviews in Chemical Engineering*, 30(1), 1-49.
- [12] Xiao, T., Yabushita, M., Nishitoba, T., Osuga, R., Yoshida, M., Matsubara, M., ... & Muramatsu, A. (2021). Organic Structure-Directing Agent-Free Synthesis of Mordenite-Type Zeolites Driven by Al-Rich Amorphous Aluminosilicates. *ACS omega*.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [13] Cundy, C. S., & Cox, P. A. (2005). The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and mesoporous materials*, 82(1-2), 1-78.
- [14] Alfaro, S., Rodriguez, C., Valenzuela, M. A., & Bosch, P. (2007). Aging time effect on the synthesis of small crystal LTA zeolites in the absence of organic template. *Materials Letters*, 61(23-24), 4655-4658.
- [15] Köroğlu, H. J., Sarioğlu, A., Tatlıer, M., Erdem-Şenatalar, A., & Savaşçı, Ö. T. (2002). Effects of low-temperature gel aging on the synthesis of zeolite Y at different alkalinities. *Journal of crystal growth*, 241(4), 481-488.
- [16] Fukasawa, T., Horigome, A., Tsu, T., Karisma, A. D., Maeda, N., Huang, A. N., & Fukui, K. (2017). Utilization of incineration fly ash from biomass power plants for zeolite synthesis from coal fly ash by hydrothermal treatment. *Fuel Processing Technology*, 167, 92-98.
- [17] de Andrade, F. R. D., Yogi, M. T. A. G., Gomes, E. B., & Shinzato, M. C. (2020). Extent of zeolite synthesis via alkaline fusion from tailings dam sediments. *Environmental Earth Sciences*, 79(16), 1-9.
- [18] Bukhari, S. S., Behin, J., Kazemian, H., & Rohani, S. (2015). Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: A review. *Fuel*, 140, 250-266.
- [19] Dong, Y., Liu, J., & Zheng, J. (2021). A sensitive dopamine electrochemical sensor based on hollow zeolitic imidazolate framework. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 608, 125617.
- [20] Główniak, S., Szcześniak, B., Choma, J., & Jaroniec, M. (2021). Mechanochemistry: Toward green synthesis of metal–organic frameworks. *Materials Today*.
- [21] Hunter-Sellars, E., Saenz-Cavazos, P. A., Houghton, A. R., McIntyre, S. R., Parkin, I. P., & Williams, D. R. (2021). Sol–Gel Synthesis of High-Density Zeolitic Imidazolate Framework Monoliths via Ligand Assisted Methods: Exceptional Porosity, Hydrophobicity, and Applications in Vapor Adsorption. *Advanced Functional Materials*, 31(5), 2008357.
- [22] Masika, E., & Mokaya, R. (2021). Correction: Exceptional gravimetric and volumetric hydrogen storage for densified zeolite templated carbons with high mechanical stability. *Energy & Environmental Science*.
- [23] Kim, J., Kwon, E. E., Lee, J. E., Jang, S. H., Jeon, J. K., Song, J., & Park, Y. K. (2021). Effect of zeolite acidity and structure on ozone oxidation of toluene using Ru-Mn loaded zeolites at ambient temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 403, 123934.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [24] Ohyama, J., Hirayama, A., Kondou, N., Yoshida, H., Machida, M., Nishimura, S., ... & Takahashi, K. (2021). Data science assisted investigation of catalytically active copper hydrate in zeolites for direct oxidation of methane to methanol using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Scientific reports*, 11(1), 1-10.
- [25] Zhang, Y., Huo, Y., Tang, K., Xu, W., Lu, X., Ma, R., ... & Zhu, W. (2021). Role of the pore-opening structure and hydrophobicity of stannosilicate zeolites in Baeyer–Villiger oxidation. *Journal of Catalysis*, 394, 8-17.
- [26] Mgbemere, H. E., Ekpe, I. C., Lawal, G., Ovri, H., & Chaudhary, A. L. Preparation and Characterization of Zeolite type 4A using Kaolin from Ajebo, Nigeria.
- [27] Kianfar, E., & Mahler, A. (2020). Zeolites: properties, applications, modification and selectivity. *Zeolites: Advances in Research and Applications*, 1.
- [28] Bowen, Q., Chen, Y., Li, Y., & Ma, L. (2021, February). Study on the removal of hydrogen sulfide from natural gas by titanosilicate zeolite. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 657(1), 012034.
- [29] Shan, Y., Du, J., Zhang, Y., Shan, W., Shi, X., Yu, Y., ... & He, H. (2021). Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>: opportunities and challenges of Cu-based small-pore zeolites. *National Science Review*.
- [30] Yue, Y., Liu, B., Qin, P., Lv, N., Wang, T., Bi, X., ... & Bao, X. (2020). One-pot synthesis of FeCu-SSZ-13 zeolite with superior performance in selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> from natural aluminosilicates. *Chemical Engineering Journal*, 398, 125515.
- [31] Bregante, D., Wilcox, L., Liu, C., Paolucci, C., Gounder, R., & Flaherty, D. (2021). Dioxygen Activation Kinetics over Distinct Cu Site Types in Cu-CHA Zeolites.
- [32] Wang, Y., Kikhtyanin, O. V., Li, C., Su, X., Bai, X., & Wu, W. (2021). Synthesis of Nanosized ZSM-5 Zeolites by Different Methods and Their Catalytic Performance in the Alkylation of Naphthalene. *Petroleum Chemistry*, 1-13.
- [33] Xing, S., Liu, K., Wang, T., Zhang, R., & Han, M. (2021). Elucidation of the mechanism and structure-reactivity relationship in zeolite catalyzed alkylation of benzene with propylene. *Catalysis Science & Technology*.
- [34] Jiao, S., Guo, A., Wang, F., Chen, K., Liu, H., Ibrahim, U. K., ... & Sun, L. (2020). Effects of olefins on mesophase pitch prepared from fluidized catalytic cracking decant oil. *Fuel*, 262, 116671.
- [35] Auepattana-Aumrung, C., Márquez, V., Wannakao, S., Jongsomjit, B., Panpranot, J., & Praserthdam, P. (2020). Role of Al in Na-ZSM-5 zeolite structure on catalyst stability in butene cracking reaction. *Scientific reports*, 10(1), 1-11.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [36] Geerts, L., Ramachandran, R. K., Dendooven, J., Radhakrishnan, S., Seo, J. W., Detavernier, C., ... & Sree, S. P. (2020). Creation of gallium acid and platinum metal sites in bifunctional zeolite hydroisomerization and hydrocracking catalysts by atomic layer deposition. *Catalysis Science & Technology*, 10(6), 1778-1788.
- [37] Kostyniuk, A., Key, D., & Mdleleni, M. (2020). 1-hexene isomerization over bimetallic M-Mo-ZSM-5 (M: Fe, Co, Ni) zeolite catalysts: Effects of transition metals addition on the catalytic performance. *Journal of the Energy Institute*, 93(2), 552-564.
- [38] Peng, L., Gao, X., Liu, Y., Zhang, J., & He, L. (2021). Coupled Transfer Hydrogenation and Alcoholysis of Furfural To Yield Alkyl Levulinate over Multifunctional Zirconia-Zeolite-Supported Heteropoly Acid. *Energy & Fuels*.
- [39] Dyer, A. (1988). An introduction to zeolite molecular sieves.
- [40] Ovchinnikov, A. S., Denisova, M. A., Bocharnikova, O. V., Bocharnikov, V. S., Kuznetsova, N. V., Kuznetsov, Y. V., ... & Meshcheryakov, M. P. (2021). Wastewater treatment from agricultural enterprises using sprinkler irrigation and utilizing sludge as a fertilizer. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 659(1) 012058.
- [41] Genethliou, C., Triantaphyllidou, I. E., Giannakis, D., Papayianni, M., Sygellou, L., Tekerlekopoulou, A. G., ... & Vayenas, D. V. (2021). Simultaneous removal of ammonium nitrogen, dissolved chemical oxygen demand and color from sanitary landfill leachate using natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 406, 124679.
- [42] Mallick, S. K., Maity, B., & Rudra, S. (2021). Aquaculture-Based Water Quality Assessment and Risk Remediation along the Rasulpur River Belt, West Bengal. In *Spatial Modeling and Assessment of Environmental Contaminants*, 213-231.
- [43] Regmi, U., & Boyer, T. H. (2021). Ammonium and potassium removal from undiluted and diluted hydrolyzed urine using natural zeolites. *Chemosphere*, 268, 128849.
- [44] Akiyama, D., Ishii, T., Masakia, Y., Narabayashib, T., Kirishimaa, A., & Satoa, N. (2021). Sorption and desorption of radioactive organic iodine by silver doped zeolite and zeolite X. *Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences*, 21, 1-6.
- [45] Aydani, A., Brunetti, A., Maghsoudi, H., & Barbieri, G. (2021). CO<sub>2</sub> separation from binary mixtures of CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub> by using SSZ-13 zeolite membrane. *Separation and Purification Technology*, 256, 117796.
- [46] Wu, L., Liu, J., Shang, H., Li, S., Yang, J., Li, L., & Li, J. (2021). Capture CO<sub>2</sub> from N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> by zeolite L with different crystal morphology. *Microporous and Mesoporous Materials*, 316, 110956.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [47] Seabra, R., Martins, V. F., Ribeiro, A. M., Rodrigues, A. E., & Ferreira, A. P. (2021). Ethylene/ethane separation by gas-phase SMB in binderfree zeolite 13X monoliths. *Chemical Engineering Science*, 229, 116006.
- [48] Freitas, L. N. S., de Sousa, F. P., de Carvalho, A. R., & Pasa, V. M. (2021). Study of direct synthesis of bio-hydrocarbons from macauba oils using zeolites as catalysts. *Fuel*, 287, 119472.
- [49] Fan, J., Wu, H., Liu, R., Meng, L., Fang, Z., Liu, F., & Xu, Y. (2021). Non-thermal plasma combined with zeolites to remove ammonia nitrogen from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 401, 123627.
- [50] Tang, Y., Wang, D., Wang, X., Zha, Y., An, H., Kamasamudram, K., & Yezerets, A. (2021). Impact of low temperature sulfur exposure on the aging of small pore Cu-zeolite SCR catalyst. *Catalysis Today*, 360, 234-240.
- [51] Spiridonov, Y. Y., Chkanikov, N. D., Spiridonova, I. Y., Nasakina, E. O., & Glinushkin, A. P. (2021). Biological testing of zeolites as herbicide sorbents. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 663(1), 012060.
- [52] Raj, J., Vasiljević, M., Tassis, P., Farkaš, H., Bošnjak-Neumüller, J., & Männer, K. (2021). Effects of a modified clinoptilolite zeolite on growth performance, health status and detoxification of aflatoxin B1 and ochratoxin A in male broiler chickens. *British Poultry Science*.
- [53] Meshram, J. S., & Raghuvanshi, D. S. (2021). Role of Zeolites and Zeotypes in Green Chemistry. *Current Green Chemistry*, 8(1), 17-27.
- [54] Jaime-Acuña, O. E., Farfán, R. E. S. J., Villavicencio, H., Herrera, M., & Raymond-Herrera, O. (2021). Photoluminescence up-conversion and cathodoluminescence in quaternary CdxZnyOySδ nanoparticles embedded on zeolite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 110004.
- [55] Akbari, H., Modarres-Sanavy, S. A. M., & Heidarzadeh, A. (2021). Fertilizer systems deployment and zeolite application on nutrients status and nitrogen use efficiency. *Journal of Plant Nutrition*, 44(2), 196-212.
- [56] Torres-Flores, E. I., Flores-López, N. S., Martínez-Núñez, C. E., Tánori-Córdova, J. C., Flores-Acosta, M., & Cortez-Valadez, M. (2021). Silver nanoparticles in natural zeolites incorporated into commercial coating: antibacterial study. *Applied Physics A*, 127(1), 1-11.
- [57] Bacakova, L., Vandrovцова, M., Kopova, I., & Jirka, I. (2018). Applications of zeolites in biotechnology and medicine—a review. *Biomaterials science*, 6(5), 974-989.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [58] Reitmeier, S. J. (2009). *Investigation of hydrocarbon transport phenomena on surface modified H-ZSM5 zeolites* (Doctoral dissertation, Technische Universität München).
- [59] Boukoussa, B., Sebih, F., Hamacha, R., Bellahouel, S., Derdour, A., & Bengueddach, A. (2015). Regioselective acylation of methyl- $\alpha$ -D-glucopyranoside with different acylating agents catalysed by micro/mesoporous materials. *Research on Chemical Intermediates*, 41(4), 2221-2233.
- [60] Boukoussa, B., Aouad, N., Hamacha, R., & Bengueddach, A. (2015). Key factor affecting the structural and textural properties of ZSM-5/MCM-41 composite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 78, 78-83.
- [61] Khan, W., Jia, X., Wu, Z., Choi, J., & Yip, A. C. (2019). Incorporating hierarchy into conventional zeolites for catalytic biomass conversions: A review. *Catalysts*, 9(2), 127.
- [62] Catizzone, E., Van Daele, S., Bianco, M., Di Michele, A., Aloise, A., Migliori, M., ... & Giordano, G. (2019). Catalytic application of ferrierite nanocrystals in vapour-phase dehydration of methanol to dimethyl ether. *Applied Catalysis B: Environmental*, 243, 273-282.
- [63] Gounder, R. (2014). Hydrophobic microporous and mesoporous oxides as Brønsted and Lewis acid catalysts for biomass conversion in liquid water. *Catalysis Science & Technology*, 4(9), 2877-2886.
- [64] Mekki, A., & Boukoussa, B. (2019). Structural, textural and toluene adsorption properties of microporous–mesoporous zeolite omega synthesized by different methods. *Journal of Materials Science*, 54(11), 8096-8107.
- [65] Mekki, A., Benmaati, A., Mokhtar, A., Hachemaoui, M., Zaoui, F., Zahmani, H. H., ... & Boukoussa, B. (2019). Michael Addition of 1, 3-Dicarbonyl Derivatives in the Presence of Zeolite Y as an Heterogeneous Catalyst. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 1-12.
- [66] Oktaviany, H., Sasongko, S. B., Buchori, L., & Anggoro, D. D. (2021, February). Kinetic Study of Glycerol Monolaurate (GML) Production from Glycerol with Lauric Acid Using a Dealuminated Zeolite Y Catalyst. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1053(1), 012060.
- [67] Serebrennikov, D. V., Grigor'eva, N. G., Khazipova, A. N., & Kutepov, B. I. (2021). Oligomerization of Pent-1-ene in the Presence of Dealuminated Beta Zeolite Samples. *Petroleum Chemistry*, 1-7.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [68] Chal, R., Gérardin, C., Bulut, M., & van Donk, S. (2011). Overview and industrial assessment of synthesis strategies towards zeolites with mesopores. *ChemCatChem*, 3(1), 67-81.
- [69] Ong, L. H., Dömök, M., Olindo, R., van Veen, A. C., & Lercher, J. A. (2012). Dealumination of HZSM-5 via steam-treatment. *Microporous and Mesoporous Materials*, 164, 9-20.
- [70] Fang, Y., Yang, F., He, X., & Zhu, X. (2019). Dealumination and desilication for Al-rich HZSM-5 zeolite via steam-alkaline treatment and its application in methanol aromatization. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 13(3), 543-553.
- [71] Wu, S., Wang, Y., Sun, C., Zhao, T., Zhao, J., Wang, Z., ... & Zhi, Y. (2021). Novel preparation of binder-free Y/ZSM-5 zeolite composites for VOCs adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 129172.
- [72] Luo, P., Xu, H., Xue, T., Jiang, J., Wu, H., He, M., & Wu, P. (2021). Postsynthesis of high silica beta by cannibalistic dealumination of OSDA-free beta and its catalytic applications. *Inorganic Chemistry Frontiers*.
- [73] Qin, Z., Hafiz, L., Shen, Y., Van Daele, S., Boullay, P., Ruaux, V., ... & Valtchev, V. (2020). Defect-engineered zeolite porosity and accessibility. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(7), 3621-3631.
- [74] Suárez, N., Pérez-Pariente, J., Mondragón, F., & Moreno, A. (2019). Generation of hierarchical porosity in beta zeolite by post-synthesis treatment with the cetyltrimethylammonium cationic surfactant under alkaline conditions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 280, 144-150.
- [75] Yanqiang, S. H. I., Shuai, C. H. E. N., Lijie, S. U. N., Aiguo, Z. H. E. N. G., & Guangtong, X. U. (2021). Impact of Alkali Treatment on Hierarchical Pore Structure and Diffusion Properties of ZSM-5 Zeolites. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 37(1), 176.
- [76] Lima, R. B., Neto, M. M., Oliveira, D. S., Santos, A. G., Souza, L. D., & Caldeira, V. P. (2021). Obtainment of hierarchical ZSM-5 zeolites by alkaline treatment for the polyethylene catalytic cracking. *Advanced Powder Technology*, 32(2), 515-523.
- [77] Jimmy, J., Roesyadi, A., Suprpto, S., & Kurniawansyah, F. (2020). Synthesis and Characterization of Fe-Co/mesoHZSM-5: Effect of Desilication Agent and Iron-cobalt Composition. *Korean Chemical Engineering Research*, 58(1), 163-169.
- [78] Ogorzały, K., Węgrzyn, A., Korzeniowska, A., Sławek, A., Kowalczyk, A., Gil, B., ... & Makowski, W. (2021). Structure-Catalytic Properties Relationship in Friedel Crafts

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- Alkylation Reaction for MCM-36-Type Zeolites Obtained by Isopropanol-Assisted Pillaring. *Catalysts*, 11(3), 299.
- [79] Kumar, N., Lindblad, M., Makkonen, J., Sippola, V., Österholm, H., & Tiitta, M. Dimerization of Hexadecene with Acid Mesoporous Silica-Alumina Catalysts. *Chemie Ingenieur Technik*.
- [80] Hernández-Giménez, A. M., Heracleous, E., Pachatouridou, E., Horvat, A., Hernando, H., Serrano, D. P., ... & Weckhuysen, B. M. (2021). Effect of Mesoporosity, Acidity and Crystal Size of Zeolite ZSM-5 on Catalytic Performance during the Ex-situ Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass. *ChemCatChem*, 13(4), 1207-1219.
- [81] Hachemaoui, M., Molina, C. B., Belver, C., Bedia, J., Mokhtar, A., Hamacha, R., & Boukoussa, B. (2021). Metal-Loaded Mesoporous MCM-41 for the Catalytic Wet Peroxide Oxidation (CWPO) of Acetaminophen. *Catalysts*, 11(2), 219.
- [82] Pandey, P. C., Mitra, M. D., Tiwari, A. K., & Singh, S. (2021). Synthetic incorporation of palladium-nickel bimetallic nanoparticles within mesoporous silica/silica nanoparticles as efficient and cheaper catalyst for both cationic and anionic dyes degradation. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 1-13.
- [83] Doukeh, R., Popovici, D., Trifoi, A., Bombos, M., & Banu, I. (2020). A study on the alkylation of m-cresol with 1-decene over mesoporous silica supported tungstophosphoric acid (HPW). *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 131(2), 793-804.
- [84] Al-Rawi, U. A., Sher, F., Hazafa, A., Bilal, M., Lima, E. C., Al-Shara, N. K., ... & Shanshool, J. (2021). Synthesis of Zeolite supported bimetallic catalyst and application in n-hexane hydro-isomerization using supercritical CO<sub>2</sub>. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105206.
- [85] Wang, J., Guo, X., Shi, Y., & Zhou, R. (2021). Synergistic effect of Pt nanoparticles and micro-mesoporous ZSM-5 in VOCs low-temperature removal. *Journal of Environmental Sciences*, 107, 87-97.
- [86] Vitale, G., Mellot, C. F., Bull, L. M., & Cheetham, A. K. (1997). Neutron diffraction and computational study of zeolite NaX: influence of SIII 'cations on its complex with benzene. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(23), 4559-4564.
- [87] Król, M., Koleżyński, A., & Mozgawa, W. (2021). Vibrational Spectra of Zeolite Y as a Function of Ion Exchange. *Molecules*, 26(2), 342.
- [88] Pour, A. N., & Mohammadi, A. (2021). Effects of synthesis parameters on organic template-free preparation of zeolite Y. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 1-10.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [89] Pangesti, G. G., Pandiangan, K. D., Simanjuntak, W., Sascori, S., & Rilyanti, M. (2021). Synthesis of zeolite-Y from rice husk silica and food grade aluminum foil using modified hydrothermal method. In *Journal of Physics: Conference Series*, 1751(1), 012089.
- [90] Joseph, I. V., Tosheva, L., & Doyle, A. M. (2020). Simultaneous removal of Cd (II), Co (II), Cu (II), Pb (II), and Zn (II) ions from aqueous solutions via adsorption on FAU-type zeolites prepared from coal fly ash. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103895.
- [91] Eze, W. U., Madufor, I. C., Onyeagoro, G. N., Obasi, H. C., & Ugbaja, M. I. (2021). Study on the effect of Kankara zeolite-Y-based catalyst on the chemical properties of liquid fuel from mixed waste plastics (MWP) pyrolysis. *Polymer Bulletin*, 78(1), 377-398.
- [92] Golubev, I. S., Dik, P. P., Kazakov, M. O., Pereyma, V. Y., Klimov, O. V., Smirnova, M. Y., ... & Noskov, A. S. (2021). The effect of Si/Al ratio of zeolite Y in NiW catalyst for second stage hydrocracking. *Catalysis Today*.
- [93] García-Martínez, J., Li, K., & Krishnaiah, G. (2012). A mesostructured Y zeolite as a superior FCC catalyst—from lab to refinery. *Chemical Communications*, 48(97), 11841-11843.
- [94] Ce, X. I. A. N., Yichao, M. A. O., Xiangyun, L. O. N. G., Ping, Y. A. N. G., & Wei, H. A. N. (2021). Effects of Y Zeolite Acid Properties on the Hydrocracking Performance of Tetralin for BTX Production. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 37(2), 252.
- [96] Corma, A. (1997). From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chemical reviews*, 97(6), 2373-2420.
- [97] Vu, X. H., Marschall, M. S., Tran, V. T., Ngo, T. P., Dang, T. T., Dinh, D. M., ... & Weigand, J. J. (2021). Enhanced thermal stability of hierarchical Y zeolites obtained by acid and subsequent base treatments. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 152, 109962.
- [98] Vu, H. T., Goepel, M., & Gläser, R. (2021). Improving the hydrothermal stability of zeolite Y by La 3+ cation exchange as a catalyst for the aqueous-phase hydrogenation of levulinic acid. *RSC Advances*, 11(10), 5568-5579.
- [99] Makaou, O. A. D., Gueu, S., Gourouza, M., & Yao, K. B. (2021). Development of semi-synthetic catalyst based on clay and their use in catalytic cracking of petroleum residue. *Applied Petrochemical Research*, 1-8.
- [100] Jumaah, A. M., & Humadi, K. K. (2021). Catalytic Cracking of Furfural Extract-40 over Ni/HY-Zeolite Catalyst. *Journal of Engineering*, 27(1), 66-78.
- [101] Paris, E. C., Malafatti, J. O., Musetti, H. C., Manzoli, A., Zenatti, A., & Escote, M. T. (2020). Faujasite zeolite decorated with cobalt ferrite nanoparticles for improving removal

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- and reuse in Pb<sup>2+</sup> ions adsorption. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 28(7), 1884-1890.
- [102] Martucci, A., Alberti, A., de Lourdes Guzman-Castillo, M., Di Renzo, F., & Fajula, F. (2003). Crystal structure of zeolite omega, the synthetic counterpart of the natural zeolite mazzite. *Microporous and mesoporous materials*, 63(1-3), 33-42.
- [103] Flanigen, E.M, Kellberg, E.R. (1966) *Pat appl* 565 ,809.
- [104] Flanigen, E.M, Kellberg, E.R. (1967) *Dutch Pat* 671,729.
- [105] Flanigen, E. M., Kellberg, E. R. (1980) *U.S. Patent* 4, 241,036.
- [106] Galli, E., Passaglia, E., Pongiluppi, D., & Rinaldi, R. (1974). Mazzite, a new mineral, the natural counterpart of the synthetic zeolite  $\Omega$ . *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 45(2), 99-105.
- [107] Flanigen, E, M. (1986) *Neth Pat*, 710,729.
- [108] Bowes, E, Wise, J, J.U.S. (1971), *Pat*, 578,728.
- [109] Cole, J. F., & Kouwenhoven, H. W. (1973). Synthesis and Properties of Zeolite Omega: Preparation and Use of Dual-Function Catalysts Based on Hydrogen-Omega.
- [110] Aiello, R., & Barrer, R. M. (1970). Hydrothermal chemistry of silicates. Part XIV. Zeolite crystallisation in presence of mixed bases. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1470-1475.
- [111] Perrotta, A. J., Kibby, C., Mitchell, B. R., & Tucci, E. R. (1978). The synthesis, characterization, and catalytic activity of omega and ZSM-4 zeolites. *Journal of Catalysis*, 55(2), 240-249.
- [112] De Witte, B., Patarin, J., Guth, J. L., & Cholley, T. (1997). Synthesis of mazzite-type zeolites in the presence of organic solvents: study of the structure directing role of p-dioxane. *Microporous materials*, 10(4-6), 247-257.
- [113] Yang, S., & Evmiridis, N. P. (1994). Synthesis of omega zeolite without use of tetramethylammonium (TMA) ions. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, 84, 155-162.
- [114] Yang, S., Vlessidis, A. G., & Evmiridis, N. P. (1997). Synthesis of zeolites in the system Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O-glycerol. *Microporous materials*, 9(5-6), 273-286.
- [115] Huang, L., Chen, X., & Li, Q. (2001). Synthesis of microporous molecular sieves by surfactant decomposition. Electronic supplementary information (ESI) available: IR spectra and assignments for CTAB and its decomposition product; decomposition of CTAB in the presence of SiO<sup>-</sup> or OH<sup>-</sup>. See <http://www.rsc.org/suppdata/jm/b0/b005770n>. *Journal of Materials Chemistry*, 11(2), 610-615.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [116] Xu, H., Dong, P., Liu, L., Wang, J. G., Deng, F., & Dong, J. X. (2007). Synthesis and characterization of zeolite mazzite analogue in  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Piperazine- $\text{H}_2\text{O}$ . *Journal of Porous Materials*, 14(1), 97-101.
- [117] Ogawa, A., Iyoki, K., Kamimura, Y., Elangovan, S. P., Itabashi, K., & Okubo, T. (2014). Seed-directed, rapid synthesis of MAZ-type zeolites without using organic structure-directing agent. *Microporous and mesoporous materials*, 186, 21-28.
- [118] Nezam, I., Zhou, W., Gusmão, G. S., Realff, M. J., Wang, Y., Medford, A. J., & Jones, C. W. (2021). Direct aromatization of  $\text{CO}_2$  via combined  $\text{CO}_2$  hydrogenation and zeolite-based acid catalysis. *Journal of  $\text{CO}_2$  Utilization*, 45, 101405.
- [119] Muhammad, I., & Manos, G. (2021). Simultaneous pretreatment and catalytic conversion of polyolefins into hydrocarbon fuels over acidic zeolite catalysts. *Process Safety and Environmental Protection*, 146, 702-717.
- [120] Knorpp, A. J., Pinar, A. B., Baerlocher, C., McCusker, L. B., Casati, N., Newton, M. A., ... & van Bokhoven, J. A. (2021). Paired copper monomers in zeolite omega: the active site for methane-to-methanol conversion. *Angewandte Chemie*, 133(11), 5918-5922.
- [121] Kostyniuk, A., Bajec, D., & Likozar, B. (2021). Catalytic hydrogenation, hydrocracking and isomerization reactions of biomass tar model compound mixture over Ni-modified zeolite catalysts in packed bed reactor. *Renewable Energy*, 167, 409-424.

**CHAPITRE II**  
**TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

## INTRODUCTION

Ce chapitre englobe toutes les méthodes de synthèse des matériaux et les tests effectués dans cette thèse. Tous d'abord nous avons présenté la synthèse de zéolithes parents (Oméga et Y). Dans le but d'améliorer leurs performances catalytiques et leurs capacités d'adsorption, nous avons utilisés plusieurs méthodes de modification (desilication, désalumination,...).

Ce chapitre aussi présente tous les techniques de caractérisations utilisées ainsi les conditions opératoires de chaque matériau.

### I. Méthodes de synthèse de zéolithes étudiées

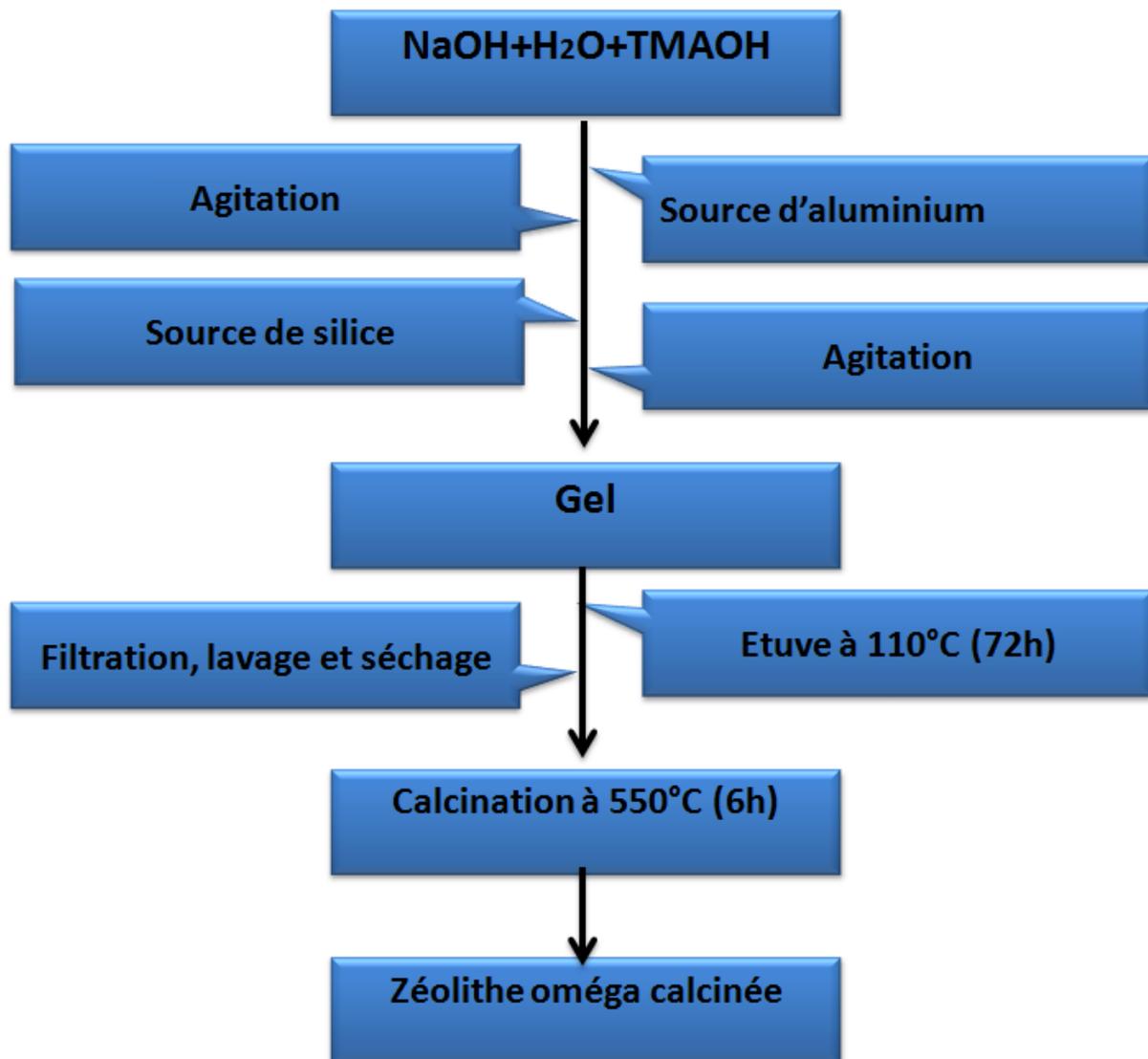
#### I.1. Préparation de la zéolithe oméga

La zéolithe oméga a été préparée par une méthode hydrothermale, en utilisant une procédure décrite dans la littérature [1,2].

Tout d'abord, l'hydroxyde de sodium a été dissous dans l'eau déminéralisée, puis le tétraméthylammonium l'hydroxyde (TMAOH) a été ajouté et agité pendant 15 minutes. L'aluminate de sodium a été ajouté au mélange et agité pendant 1h30, puis a été ajoutée goutte à goutte dans le mélange. La suspension obtenue a été veillée pendant 17 h. La composition molaire du gel final est de :



Le gel a été transféré dans un autoclave à 110 °C pendant 3 jours, le solide a été récupéré par filtration, puis lavé et séché à 90 °C pendant 24 h et calciné à 550 °C durant 12 h. La zéolithe obtenue (matériau parent) a été nommé ZO1.



**Figure II.1:** Organigramme de la synthèse de la zéolithe oméga.

### I.2.Préparation de la zéolithe Y

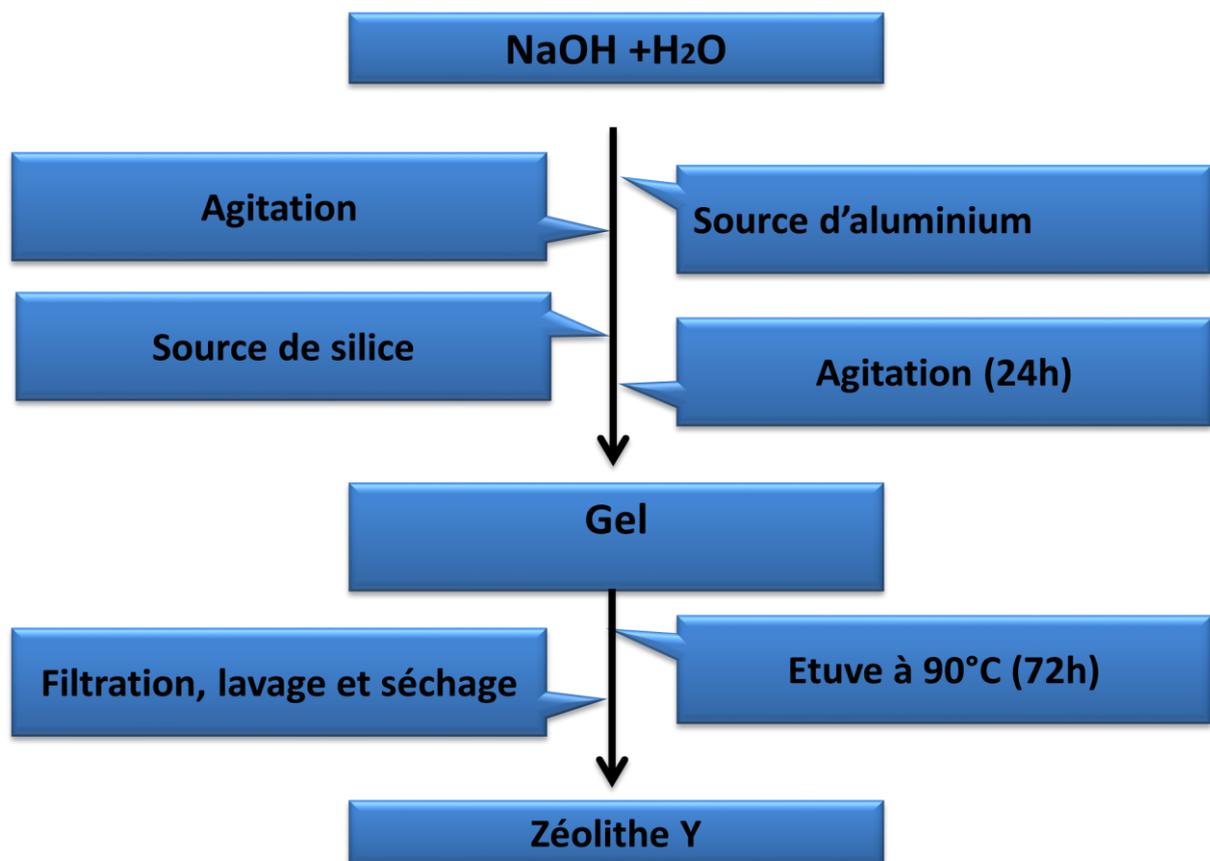
La zéolithe Y a été préparée sans l'addition de la tension active par un traitement hydrothermal selon les travaux publiés antérieurement [7].

Tout d'abord, une solution d'hydroxyde de sodium a été préparée, puis l'aluminate de sodium a été ajouté. Après la dissociation totale des réactifs, une source de silice (Ludox) a été ajoutée goutte à goutte jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. La composition finale du gel est :



Le mélange a été vieilli pendant 24 h à température ambiante puis transféré dans un autoclave à une température de cristallisation de 90 °C pendant 72 h.

La zéolithe a été filtrée, lavée plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée et séchée pendant 24 h à 80 °C.



**Figure II.2:** Organigramme de synthèse de la zéolithe Y.

## **II. Préparations des catalyseurs**

### **II.1. Préparation des catalyseurs à base de la zéolithe oméga**

#### **II.1.1. Désilication de la zéolithe oméga**

La méthode de désilication de la zéolithe oméga est similaire à des travaux déjà publiés [3,4]. Brièvement, 1 g de zéolithe oméga a été dispersée dans 30 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium (0.2 M) puis agitée pendant 30 min à 30 °C. Le produit final a été filtré, lavé avec l'eau déminéralisée et séché à 80 °C pendant 24 h. La zéolithe résultante a été nommée ZO2.

#### **II.1.2. Désalumination de la zéolithe oméga**

La méthode de désalumination de la zéolithe oméga est semblable aux travaux publiés dans la littérature [5]. Cette méthode implique la dispersion de 1 g de zéolithe dans 10 mL de solution d'acide chlorhydrique (1 M), et ensuite agité pendant 3 h à 30 °C après la zéolithe a été filtrée, lavée par l'eau déminéralisée et séché à 80 °C durant 24 h. La zéolithe obtenue a été nommée ZO3.

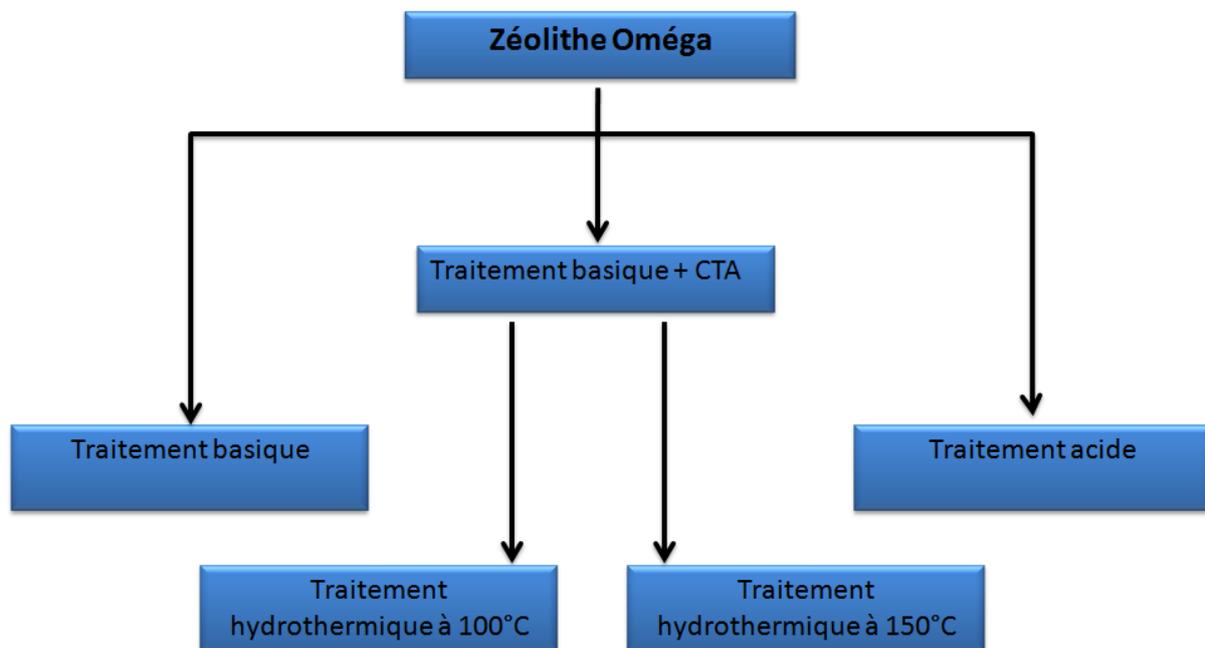
#### **II.1.3. Synthèse de zéolithe oméga micro-mésoporeuse par CTAB**

Cette méthode de préparation est similaire aux travaux publiés dans la littérature mais avec de légères modifications [6]. Tout d'abord, 3 g de zéolithe oméga a été dispersée dans une solution contenant 2.1 g de cétyltétraammonium de bromure (CTAB) avec 600 mL d'eau déminéralisée et 360 mL d'éthanol. Après homogénéisation de la solution 7.5 g d'hydroxyde de sodium a été ajouté.

Le mélange a été agité pendant 30 minutes, puis 3.36 g de tétraéthylorthosilicate (TEOS) a été ajouté dans le mélange puis agité pendant 4 h à température ambiante.

Le gel formé a été traité hydrothermalement à 100 °C et à 150 °C pendant 24 h. Les zéolithes obtenues ont été filtrées, lavées avec de l'eau déminéralisée et séchées à 80 °C pendant 24 h, puis calcinées à 550 °C pendant 5 h.

Les zéolithes obtenues ont été nommées ZO4 et ZO5 selon le traitement hydrothermal utilisé 100 °C et 150 °C, respectivement. La Figure II.3 montre les différentes méthodes utilisées pour la modification de la zéolithe oméga.



**Figure II.3 :** Organigramme de différentes méthodes utilisées pour la préparation de zéolithe Oméga micro-mésoporeuse.

## II.2. Préparation des catalyseurs à base de la zéolithe Y

### II.2.1. Desilication de la zéolithe Y

La procédure de désilication est similaire à des travaux déjà décrit dans la littérature [8] : 1 g de la zéolithe a été mélangée avec 30 mL de solution d'hydroxyde de sodium (0.2M), puis agitée pendant 30 min à 30 °C. Après filtration, la zéolithe a été lavée par l'eau distillée puis séchée à 80 °C pendant 24 heures, le matériau récupéré est nommé ZY-1.

### II.2.2. Désalumination de la zéolithe Y

La désalumination de la zéolithe Y a été effectuée selon les travaux publiés dans la littérature [9] : 1 g de la zéolithe a été mélangée avec 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique (0.1M), puis agitée pendant 3 heures à 30 °C.

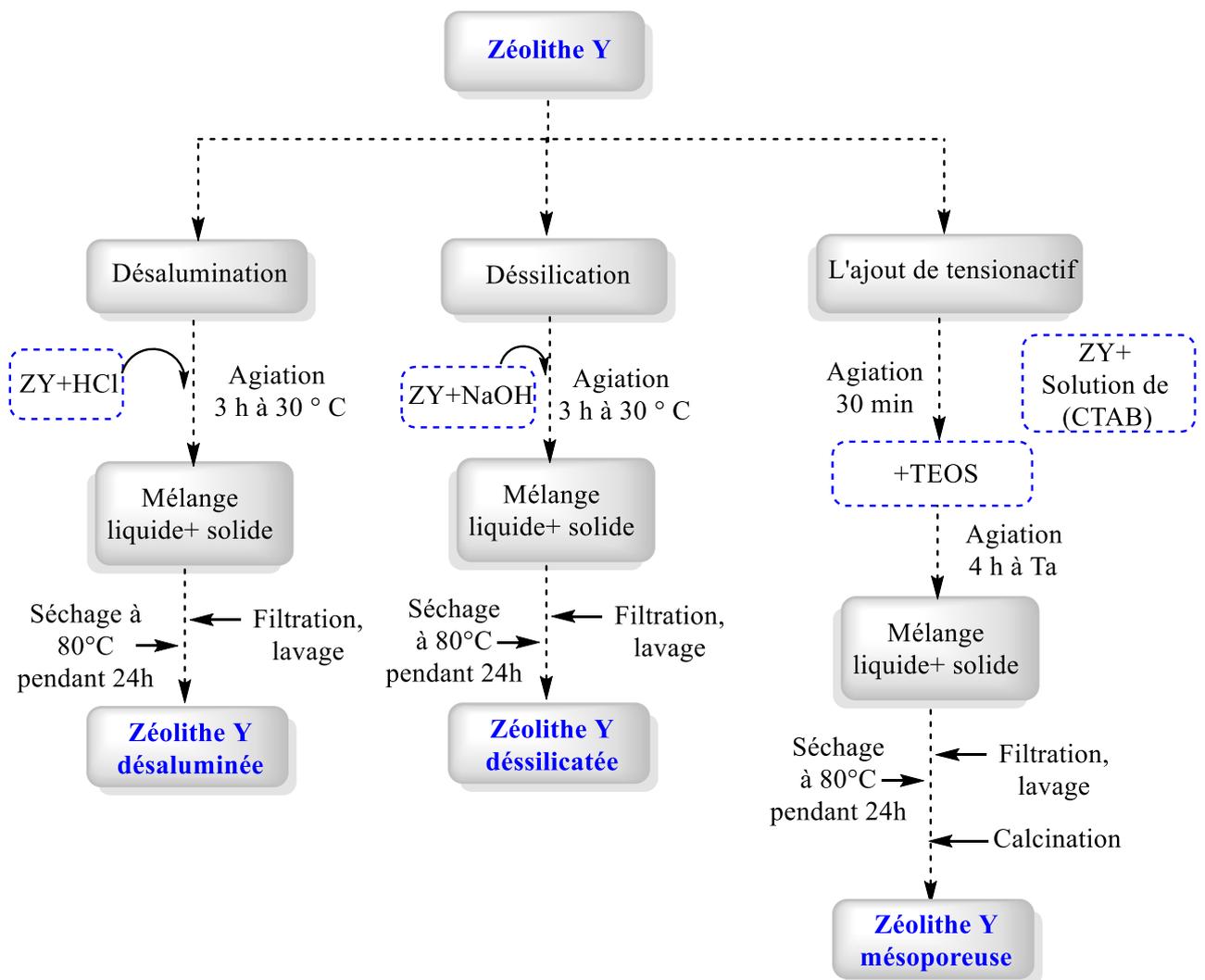
Cette température a été maintenue constante pendant tout le temps de réaction. La solution obtenue a été filtrée puis lavée par l'eau distillée.

Le solide récupéré a été séché à 80 °C pendant 24 heures, le matériau final est nommé ZY-2.

### II.2.3. La préparation de la zéolithe Y micro-mésoporeuse par CTAB

Cette méthode de préparation est similaire aux travaux publiés dans la littérature mais avec de légères modifications [6], 3 g de zéolithe Y a été dispersée dans une solution contenant 2.1 g de CTAB, 600 mL d'eau distillée, 360 mL d'éthanol et 7.5 g d'ammoniac. Le mélange a été agité pendant 30 min, puis 3.36 g de tétraéthylorthosilicate (TEOS) a été ajouté à la solution, le mélange a été agité pendant 4 heures à température ambiante.

Le mélange réactionnel a été filtré puis lavé par l'eau distillée. Le solide récupéré a été séché à 80 °C pendant 24 heures puis calcinée à 550°C pendant 5 heures, le matériau récupéré a été nommé ZY-3 (Figure II.4).



**Figure II.4 :** Organigramme de différentes méthodes utilisées pour la préparation de zéolithe Y micro-mésoporeuse.

### III. Description des méthodes d'applications des matériaux étudiés

#### III.1. Test catalytique Addition de Michael catalysée par la zéolithe Y modifiée

Dans un réacteur micro-ondes (G4 ou G10) équipé d'un agitateur, (1 eq) de  $\beta$ -cétoester et (2 eq) l'accepteur de Michael étaient ajoutés dans le tétrahydrofurane, après 100 mg de zéolithe Y a été ajoutée. Le mélange réactionnel a été irradié sous micro-ondes à 100 °C pendant une durée spécifique (15–60 min).

La progression de la réaction est contrôlée par le CCM. Le mélange réactionnel est ensuite été filtré, lavé avec de l'éther diéthylique et le solvant a été évaporé sous pression réduite. Dans certains cas, les produits bruts étaient propres et ne nécessitaient pas purification. Dans d'autres cas, les produits ont été purifiés par chromatographie sur gel de silice.

#### III.2 .Adsorption de toluène

Les isothermes d'adsorption de toluène ont été mesurés par la méthode gravimétrique en utilisant le vide DVS, un système de sorption dynamique de vapeur gravimétrique par système de mesure de surface SMS à une température de 25 °C.

L'appareil est équipé d'un gravimétrique ultra-équilibre de sensibilité jusqu'à 0,1  $\mu$ g. 50 mg chaque matériau ont été dégazé sous vide à 250 °C pendant 8 h, puis a été utilisé pour le processus d'adsorption du toluène. Seize points d'adsorption ont été enregistrés à température ambiante.

## IV. Méthodes de caractérisations des matériaux

### IV.1. Diffraction des Rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est une technique utilisée en science des matériaux pour déterminer la structure cristallographique d'un matériau. Le principe de fonctionnement est basé sur l'irradiation d'un matériau avec des rayons X incidents, puis en mesurant les intensités et les angles de diffusion des rayons X qui quittent le matériau [10].

Une utilisation principale de cette technique est l'identification des matériaux en fonction de leur diagramme de diffraction.

Outre l'identification de phase, cette analyse fournit également des informations sur la façon dont la structure réelle s'écarte de l'idéal, en raison de contraintes internes et de défauts [11].

#### Principe de fonctionnement

Les cristaux sont des réseaux réguliers d'atomes, tandis que les rayons X peuvent être considérés comme des ondes de rayonnement électromagnétique. Les atomes de cristal diffusent les rayons X incidents, principalement par interaction avec les électrons des atomes. Ce phénomène est connu sous le nom de diffusion élastique; l'électron est connu sous le nom de diffuseur. Un réseau régulier de diffuseurs produit un réseau régulier d'ondes sphériques.

Dans la majorité des directions, ces ondes s'annulent par interférence destructrice, mais elles s'ajoutent de manière constructive dans quelques directions spécifiques, comme déterminé par la loi de **Bragg**:

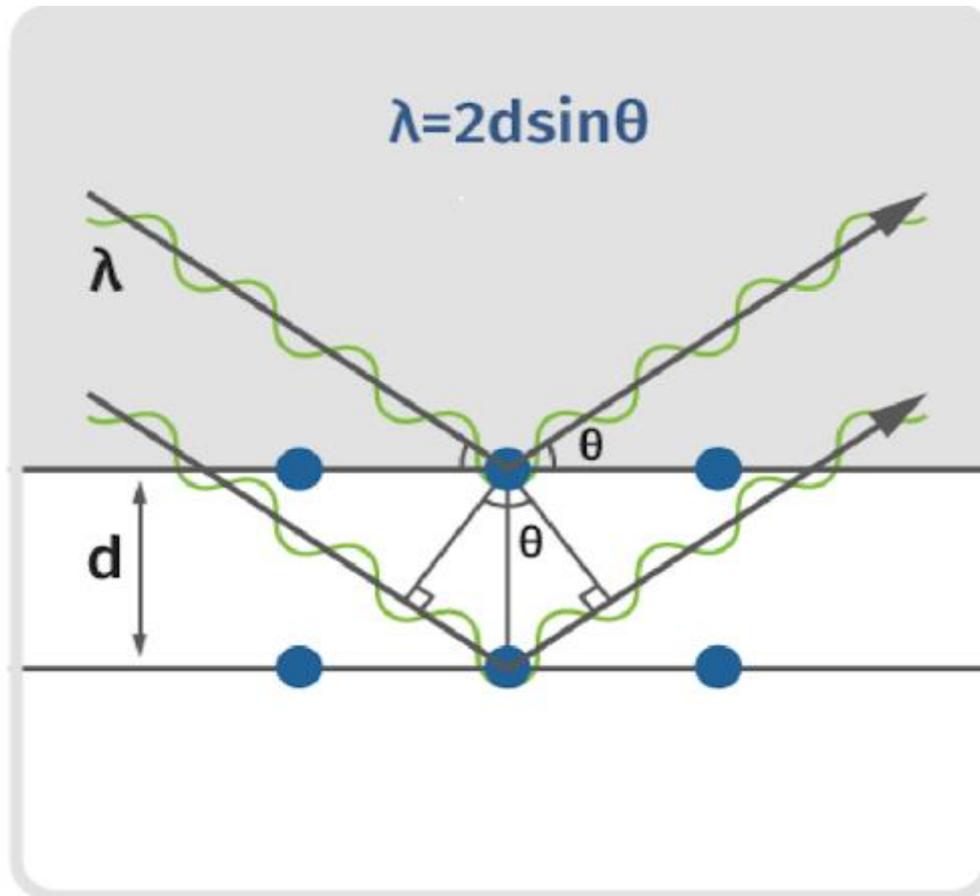
$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Où  $d$  est la distance entre les plans de diffraction,  $\theta$  est l'angle d'incidence,  $n$  est l'ordre de diffraction et  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau. Les directions spécifiques apparaissent sous forme de points sur le diagramme de diffraction appelés réflexions.

Par conséquent, les diagrammes de diffraction des rayons X résultent d'ondes électromagnétiques frappant un réseau régulier de diffuseurs.

Les rayons X sont utilisés pour produire le diagramme de diffraction parce que leur longueur d'onde,  $\lambda$ , est souvent du même ordre de grandeur que la distance  $d$ , entre les plans cristallins (1 à 100 angströms) voir la Figure II.5.

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre (XRD) ont été obtenus avec un diffractogramme de type Bruker D8 Advance en utilisant un rayonnement  $\text{Cu} - \text{K}\alpha$  ( $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,54\text{\AA}$ ) dans la gamme  $2\theta$  de  $5^\circ$  à  $60^\circ$ .



**Figure II.5 :** Principe de fonctionnement de diffraction des rayons X [12].

#### IV.2 .Analyse Thermogravimétrique ATG/dTG

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique qui mesure les variations de poids d'un matériau en fonction de la température (ou du temps) sous atmosphère contrôlée. Ses principales utilisations comprennent la mesure de la stabilité thermique d'un matériau, de la teneur en eau (humidité) et en matière organique, et du pourcentage de composition des composants dans un composé.

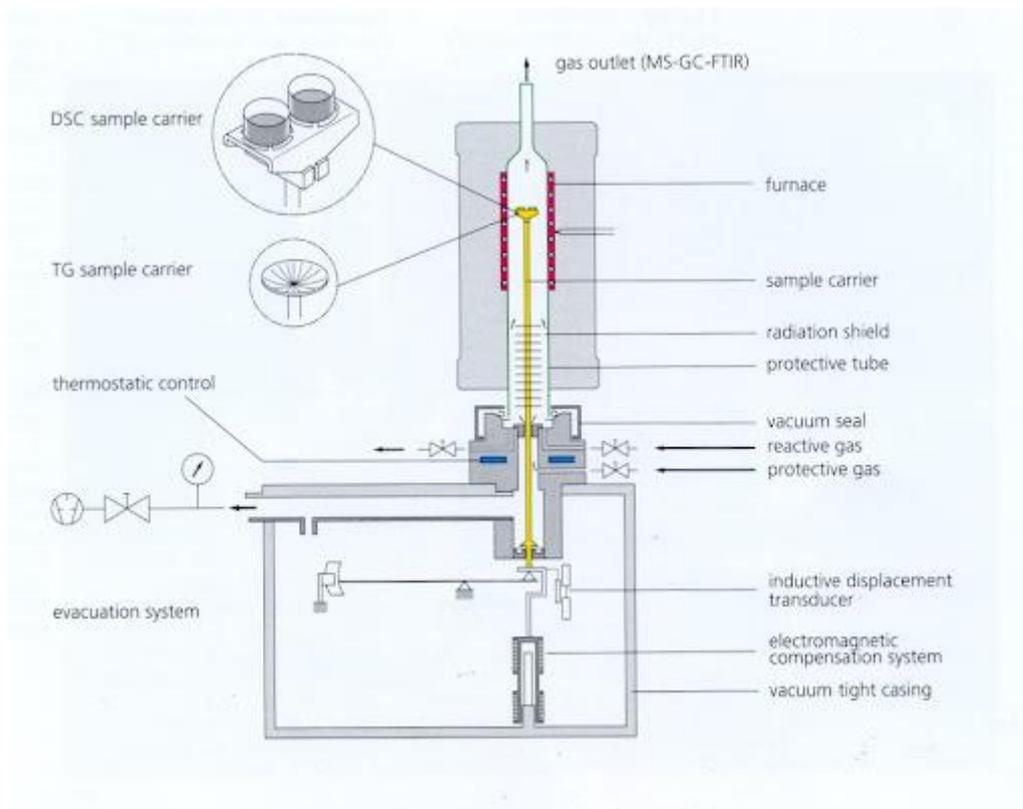
**Principe de fonctionnement**

L'analyse ATG est effectuée en augmentant progressivement la température d'un échantillon dans un four lorsque son poids est mesuré sur une balance analytique qui reste à l'extérieur du four. En ATG, une perte de masse est observée si un événement thermique implique la perte d'un composant volatil.

Les réactions chimiques, telles que la combustion, impliquent des pertes de masse, contrairement aux changements physiques, tels que la fusion. Le poids de l'échantillon est tracé en fonction de la température ou du temps pour illustrer les transitions thermiques dans le matériau telles que la perte de matière organique, l'eau d'hydratation dans les matériaux, et enfin, la décomposition du matériau.

La dérivée thermogravimétrique dTG est la dérivée première de la variation de masse en fonction de la température ou le temps, elle est enregistrée simultanément sur le même appareil. Cette dérivée permet de déterminer si les transformations physiques ou les réactions chimiques susceptibles de se produire lors de la montée de la température sont endo- ou exothermique voir la Figure II.6.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée par Mettler Système Toledo TGA2 Star sous azote dans la gamme de température 20–800 °C avec une vitesse de chauffage de 10 °C / 10 min.



**Figure II.6 :** Principe de fonctionnement de l'analyse thermogravimétrique [13].

### IV.3 .Détermination de la surface Brunauer-Emmett-Teller (BET)

La BET est un modèle connu et très répandu dans la technique d'adsorption/désorption d'azote ou d'argon qui est appliqué pour la caractérisation des matériaux poreux afin de déterminer la surface spécifique des solides, le volume poreux, la taille des pores et leur distribution.

La mesure des propriétés de surface revêt une importance croissante pour une large gamme de matériaux. L'une des plus fondamentales de ces propriétés est la surface disponible pour l'adsorption des molécules de gaz. La surface est le moyen par lequel un solide interagit avec son environnement, en particulier les liquides et les gaz.

La surface peut être créée par réduction de la taille des particules, par ex. le broyage et le fraisage ainsi que la porosité des matériaux. La surface peut également être détruite par des températures élevées, par ex. fusion.

La surface spécifique d'un matériau solide est généralement déterminée par adsorption physique d'un gaz à la surface du solide et en calculant la quantité de gaz adsorbé correspondant à une couche monomoléculaire sur la surface.

La zone de surface est mieux décrite comme la surface externe d'un objet solide, y compris la surface attribuable aux pores. L'adsorption de gaz offre un avantage distinct car de

nombreux modèles classiques de mesure et de caractérisation des particules ne tiennent pas compte de la porosité. Comme mentionné précédemment, la physisorption est généralement faible et réversible, le solide doit être refroidi et une méthode utilisée pour estimer la couverture monocouche à partir de laquelle la surface peut être calculée.

La surface couverte peut être calculée en considérant la quantité de gaz/vapeur utilisée pour former la monocouche ainsi que les dimensions et le nombre de molécules.

L'équation BET, comme indiqué ci-dessous, est la méthode la plus couramment utilisée pour déterminer la monocouche et les valeurs de zone spécifique dans divers domaines physico-chimiques.

$$\frac{X}{V(1-X)} = \frac{1}{V_m * c_{BET}} + \frac{X(c_{BET} - 1)}{V_m * c_{BET}}$$

Où V est le volume de molécules adsorbées, V<sub>m</sub> est le volume de la monocouche, c<sub>BET</sub> est la constante BET et x est la pression relative (P / P<sub>0</sub>). La constante BET c<sub>BET</sub> résulte du réarrangement algébrique de l'approximation en série pour la détermination des volumes d'adsorption ultérieurs de la couche ième.

Le c<sub>BET</sub> est lié à la force d'interaction adsorbat-adsorbant, et donc à la chaleur d'adsorption. Plus la valeur de c<sub>BET</sub> est élevée, plus l'interaction est élevée. Dans tous les cas, l'équation BET n'est généralement utilisée que pour donner une surface apparente liée à la capacité d'adsorption du solide.

Un tracé de x / V (1 - X) P comme ordonnée et x comme abscisse devrait donner une ligne droite sur une certaine plage x (P / P<sub>0</sub>).

Les données sont considérées comme acceptables si le coefficient de corrélation, r, de la régression linéaire n'est pas inférieur à 0,9975; c'est-à-dire que r<sup>2</sup> n'est pas inférieur à 0,995 (surface spécifique par adsorption de gaz).

En déterminant la pente et l'intersection du tracé linéaire résultant, on peut déterminer V<sub>m</sub> la quantité de gaz adsorbé si une monocouche devait se former une Pente.

$$\text{Pente} = \frac{c_{BET}-1}{V_m * c_{BET}}$$

$$\text{Intercepter} = \frac{1}{V_m * c_{BET}}$$

V<sub>m</sub> (volume de monocouche)

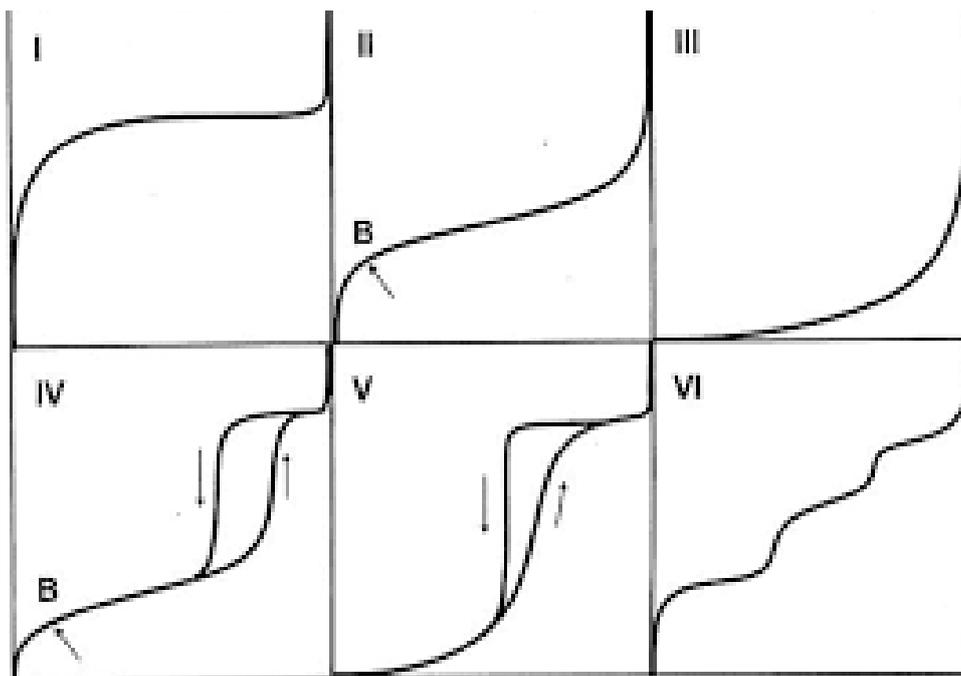
$$V_m = \frac{1}{\text{Slope} + \text{Intercept}}$$

La surface spécifique (ssa) peut alors être dérivée

$$S_{sa} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot a_m}{v_m \cdot m_s}$$

Où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro ( $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $a_m$  est la section efficace d'une molécule adsorbée,  $v_m$  est le volume molaire d'une molécule adsorbée (22400 mL de volume occupé par 1 mole de gaz adsorbé dans les conditions standard), et  $m_s$  est la masse de substrat/adsorbant.

Plusieurs isothermes d'adsorption expérimentale peuvent être distinguées en fonction des conditions physico-chimiques des interactions. La Figure II.7 illustre les différentes isothermes d'adsorption d'azote couramment observées.



**Figure II.7:** Les différentes isothermes d'adsorption d'azote [14].

Les isothermes d'adsorption couramment observées qui peuvent être distinguées en fonction des conditions physico-chimiques des interactions [15]. Celles-ci comprennent les cinq principales classifications des isothermes d'adsorption (Type I – Type V) [16].

Isotherme de type Ia : généralement observée dans le cas des zéolithes et les charbons actifs, elle correspond à une adsorption sur un seul type de porosité organisée (principalement une microporosité).

Elle est typique d'un recouvrement total et rapide d'une monocouche avec un plateau correspondant au remplissage totale dès les faibles pressions relatives ( $P/P_0$ ). Il ne se produit ensuite aucune adsorption pour des valeurs de  $P/P_0$  plus élevées qui permettent de remplir d'éventuels mésopores.

Des interactions relativement fortes entre l'adsorbat et l'adsorbant dû à la faible taille des pores ( $< 1\text{nm}$ ) ont lieu sans pour autant empêcher la réversibilité totale (désorption).

L'isotherme de type Ib correspond aux matériaux de taille de pores comprise entre 1 et 2 nm.

- Isotherme de type II : caractéristique d'une surface ouverte non poreuse ou possédant des macropores. Le remplissage se fait par épaissement progressif de la couche Figure II-3 : classification des isothermes d'adsorption (traits rouges) désorption (traits verts) selon IUPAC [17].
- Isotherme de type III : milieu semblable à celui du type II mais avec de très faibles interactions adsorbat/solide. Cette isotherme est rarement observée en phase statique.
- Isotherme de type IV : à faible pressions partielles, cette isotherme est identique à celle de type II. Un palier correspondant à une condensation capillaire dans un milieu mésoporeux est visible aux plus hautes pressions relatives. Ceci implique de fortes interactions moléculaires. Ce système est irréversible en raison de la forme des pores (sous forme de bouteille) ce qui est responsable de la présence d'une hystérèse.
- L'isotherme de types IVb est représentatif de mésopores sous forme cylindrique. Isotherme de type V : très semblable aux isothermes IV, elle est représentatif des faibles interactions adsorbat solide. Elle est rarement obtenue. Isotherme de type VI : caractérisée par la présence de plusieurs paliers, cette isotherme à marche est caractéristique d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse homogène.

Les isothermes d'adsorption/désorption Ar à  $-186\text{ C}$  ont été obtenus par un appareil Quantachrome Autosorb 1-MP. Environ 200 mg de chaque échantillon ont été dégazés à  $250\text{ °C}$  pendant la nuit. Évaluation de la surface spécifique suivie de l'approche BET.

#### IV.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

FT-IR signifie Fourier Transform Infrarouge, la méthode préférée de la spectroscopie infrarouge. Elle consiste à irradier un échantillon par un rayonnement infrarouge, le rayonnement passe à travers l'échantillon.

Une partie du rayonnement infrarouge est absorbée par l'échantillon et une partie est traversée (transmise).

Le spectre résultant représente l'absorption et la transmission moléculaires, créant une empreinte moléculaire de l'échantillon. Comme une empreinte digitale, aucune structure moléculaire unique ne produit le même spectre infrarouge. Cela rend la spectroscopie infrarouge utile pour plusieurs types d'analyses. Alors, quelles informations le FT-IR peut-il fournir? [18].

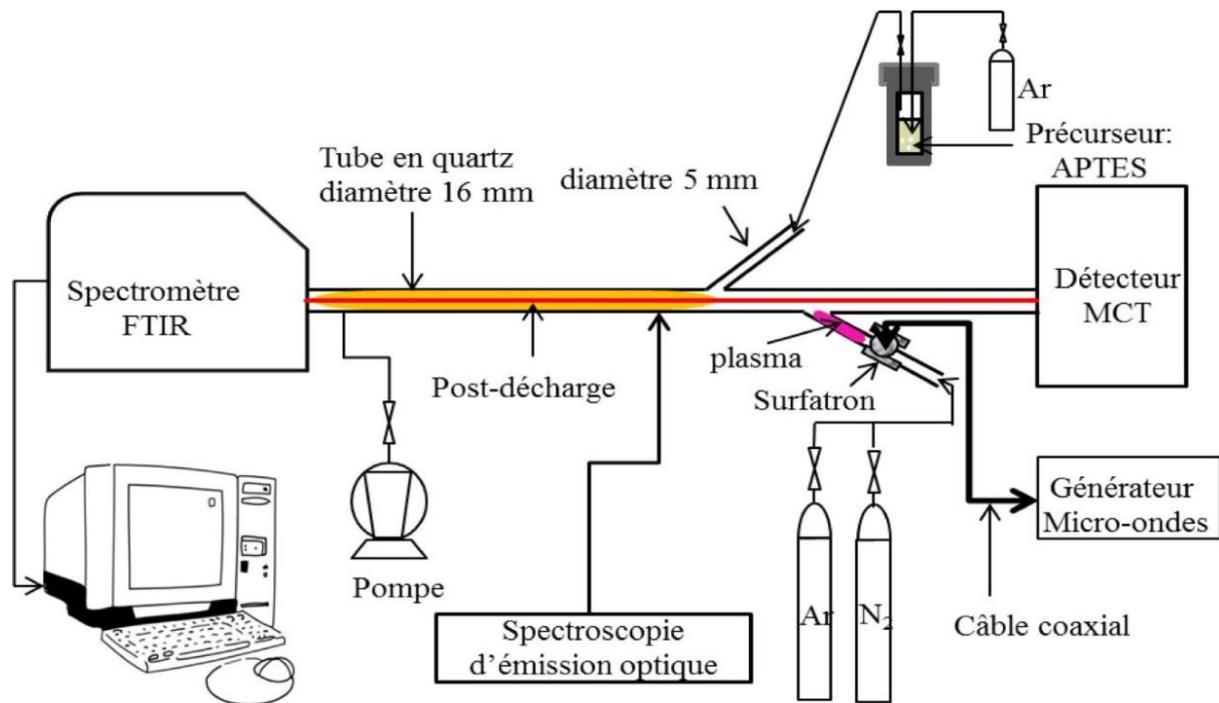
- Il peut identifier des matériaux inconnus
- Il peut déterminer la qualité ou la consistance d'un échantillon
- Il peut déterminer la quantité de composants dans un mélange.

La spectroscopie infrarouge est une technique de pointe pour l'analyse des matériaux en laboratoire depuis plus de soixante-dix ans. Un spectre infrarouge représente une empreinte digitale d'un échantillon avec des pics d'absorption qui correspondent aux fréquences de vibrations entre les liaisons des atomes constituant le matériau.

Parce que chaque matériau différent est une combinaison unique d'atomes, aucun composé ne produit exactement le même spectre infrarouge. Par conséquent, la spectroscopie infrarouge peut aboutir à une identification positive (analyse qualitative) de chaque type de matériau voir la Figure II.8.

De plus, la taille des pics dans le spectre est une indication directe de la quantité de matière présente. Avec les algorithmes logiciels modernes, l'infrarouge est un excellent outil d'analyse quantitative.

Les spectres infrarouges de nos matériaux ont été recueillis sur le spectromètre Bruker Optics Tensor 27, dans la gamme de  $400\text{ à }4000\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure II.8 :** Principe de fonctionnement de la spectroscopie infrarouge [19].

#### IV.5 .Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique importante qui est capable d'obtenir une image visuelle détaillée d'une particule avec une résolution spatiale et de haute qualité.

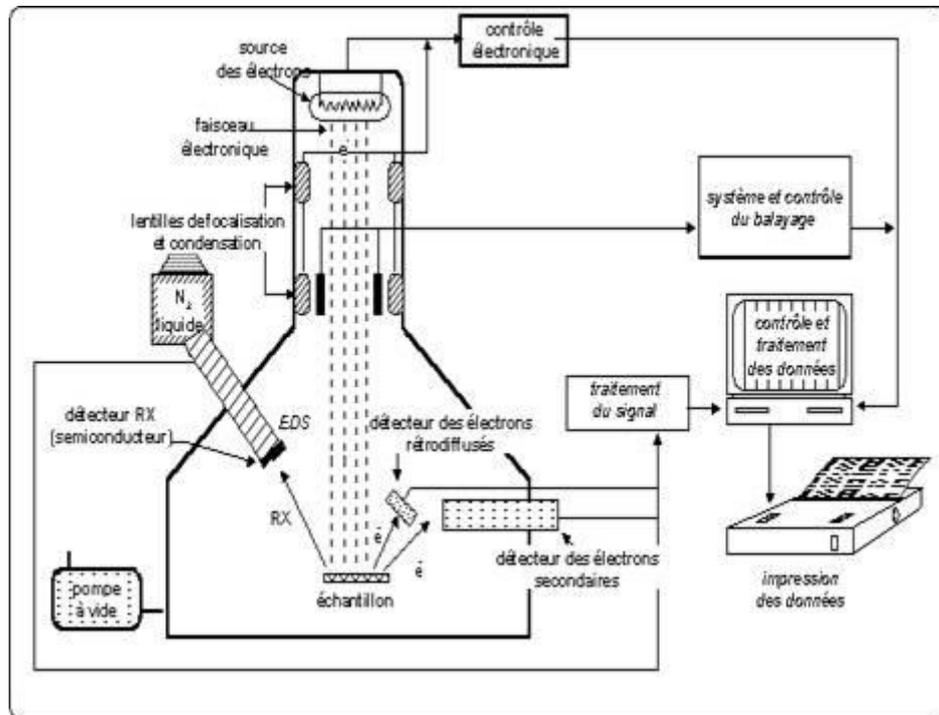
La description de MEB est un instrument de pointe polyvalent qui est largement utilisé pour observer les phénomènes de surface des matériaux.

L'échantillon est exposé au faisceau d'électrons à haute énergie et donne des informations sur la topographie, la morphologie, la composition, la chimie, l'orientation des grains, les informations cristallographiques, etc. d'un matériau, et par conséquent la MEB est utilisée pour la caractérisation des matériaux.

La morphologie indique la forme et la taille, tandis que la topographie indique les caractéristiques de la surface d'un objet ou «à quoi il ressemble», sa texture, sa douceur ou sa rugosité voir la Figure II.9.

De même, la composition signifie les éléments et le composé qui constituent le matériau, tandis que la cristallographie signifie la disposition des atomes dans les matériaux [10].

Les photos (MEB) ont été obtenues par FEI Philips XL-30 Canon à émission de champ Microscope électronique à balayage environnemental (FEG-ESEM) et appareil JEOL JSM 7600.



**Figure II.9 :** Principe de fonctionnement de MEB [20].

#### IV.6 .Reflectance de diffusions Ultra-Violettes visibles (UV-ref)

La spectroscopie à reflectance diffuse (DRS) des poudres (nanométriques) est un outil puissant et largement utilisé dans les sciences des matériaux et l'industrie [10].

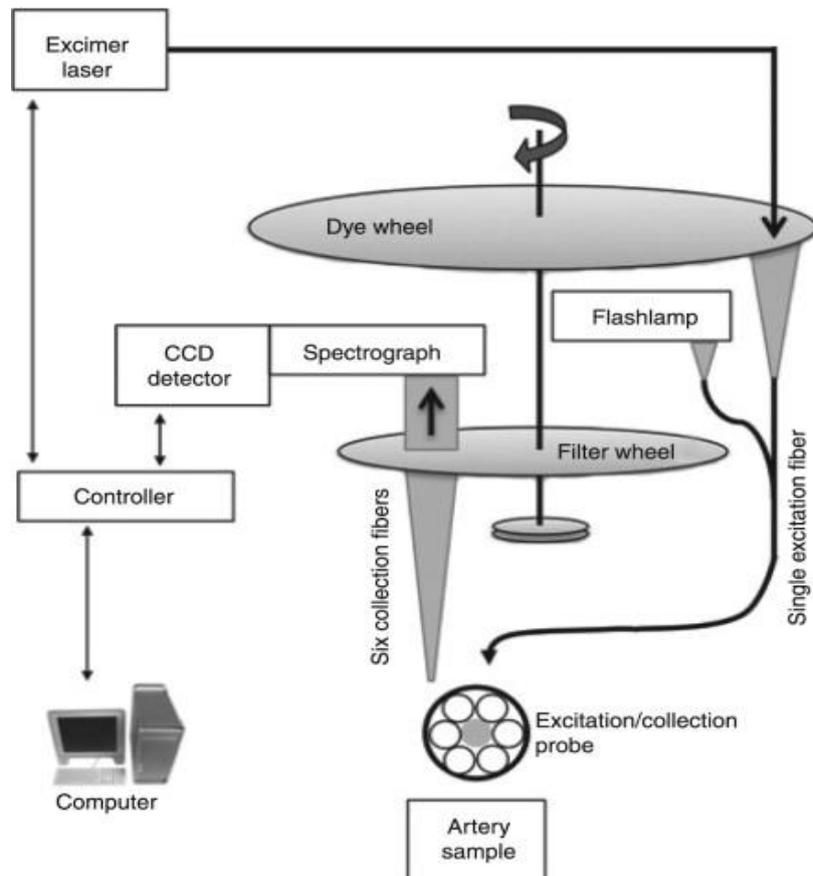
L'intensité diffusée d'un faisceau lumineux incident est balayée en fonction de la longueur d'onde sur l'échantillon et l'ensemble de données est analysé par rapport à ses caractéristiques optiques macroscopiques, telles que la réflectivité globale.

De plus, la DRS permet potentiellement de déterminer les caractéristiques d'absorption des particules elles-mêmes, même pour des particules sur l'échelle de longueur submicronique.

Les valeurs absolues ainsi que les caractéristiques dispersives du coefficient d'absorption sont significatives pour une variété de matériaux à fort potentiel commercial, tels que les pigments ou les luminophores voir la Figure II.10.

Les propriétés d'absorption déterminent dans une large mesure les caractéristiques optiques macroscopiques des poudres diélectriques, mais sont également responsables des pertes de lumière émise en interne [21,22].

Nos matériaux ont été caractérisés par des spectres d'absorbance en utilisant le spectromètre SHIMADZU UV-2700.



**Figure II.10** : Principe de fonctionnement de l'analyse DRS [21].

### IV.7. Résonance Magnétique Nucléaire du Carbone et du Proton (RMN) $C^{13}$ , $H^1$

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique qui permet de déterminer la structure de molécules. Celles-ci mesurent en moyenne quelques nanomètres (un nanomètre valant  $10^{-9}$  mètres) et sont trop petites pour être observées de manière directe par un microscope.

La RMN permet de sonder la structure moléculaire en faisant interagir l'aimantation naturelle des noyaux avec un champ magnétique.

En RMN, l'interaction entre le noyau atomique et le champ magnétique est quantifiée et seule une fréquence particulière (appelée fréquence de Larmor) permet cette interaction. Cette fréquence dépend du type de noyau observé (proton, carbone, azote, etc.), mais aussi de l'environnement chimique de ce noyau, c'est-à-dire des autres noyaux présents autour, et des électrons impliqués dans la liaison chimique, ce qui signifie par exemple qu'un proton porté par un groupement méthyle ne résonnera pas à la même fréquence qu'un proton d'aldéhyde.

La fréquence de résonance permet donc de remonter à la structure de la molécule.

#### Principe de fonctionnement

Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation, identifiée sous le nom de spin nucléaire (ils sont assimilables à des petits aimants et de ce fait peuvent présenter un moment magnétique nucléaire).

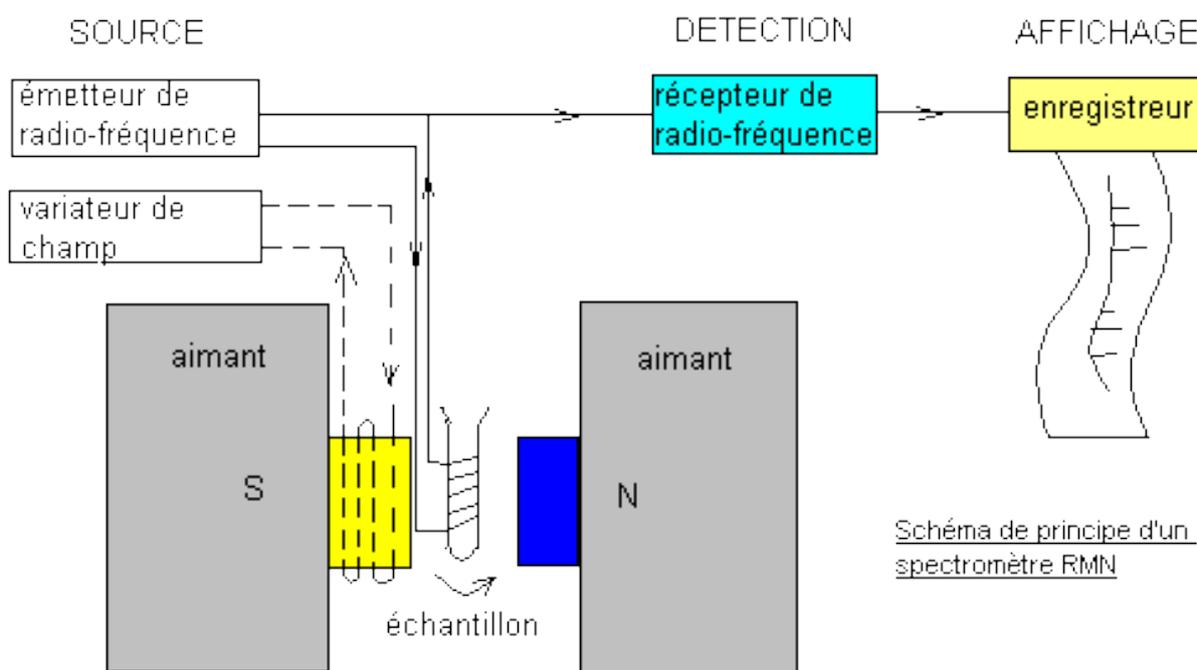
Remarque : Certains noyaux ne sont pas observables en R.M.N. car ils n'ont pas de propriétés magnétiques.

Sous l'action d'un champ magnétique externe uniforme, le noyau atomique (son moment magnétique nucléaire) peut prendre différentes orientations. A ces différentes orientations, correspondent différents niveaux d'énergie: l'un de basse énergie, si le moment magnétique est parallèle et de même sens que le champ extérieur, l'autre d'énergie plus élevée, si le sens est contraire voir la Figure II.11.

La différence d'énergie  $\Delta E$  entre ces deux états est proportionnelle au champ extérieur. La transition du niveau bas au niveau haut peut avoir lieu par absorption d'une radiation de fréquence  $\nu$  telle que  $\Delta E = h\nu$ .

Lorsque la transition a lieu, on dit qu'il y a résonance du noyau.

Les données RMN ont été enregistrées à 300 ou 400 MHz par l'appareil spectromètre BRUKER Advance.



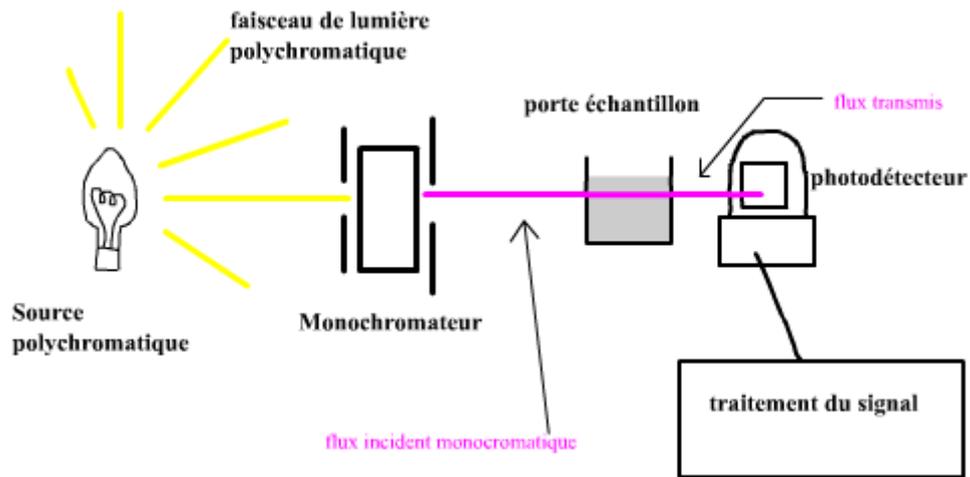
**Figure II.11** : Principe de fonctionnement d'un spectromètre RMN [22].

#### IV.8 .Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie est une technique relativement récente qui doit son essor aux progrès de la mécanique quantique.

Elle permet, entre autres, d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules de soluté avec la lumière.

Lorsqu'un faisceau de la lumière blanche d'intensité  $I_0$  traverse une solution, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueur d'onde (la solution paraît colorée) et restitue une intensité  $I$  du faisceau final voir la Figure II.12.



**Figure II.12** : Principe de fonctionnement de spectrophotomètre UV-Visible [23].

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

### Références bibliographiques

- [1] Terrab, I., Boukoussa, B., Hamacha, R., Bouchiba, N., Roy, R., Bengueddach, A., & Azzouz, A. (2016). Insights in CO<sub>2</sub> interaction on zeolite omega-supported polyol dendrimers. *Thermochimica Acta*, 624, 95-101.
- [2] Hakiki, A., Boukoussa, B., Kibou, Z., Terrab, I., Ghomari, K., Choukchou-Braham, N., ... & Azzouz, A. (2018). Correlation of hydrophilic character and surface basicity of exchanged omega-catalyzed MCR process. *Thermochimica Acta*, 662, 108-115.
- [3] Groen, J. C., Peffer, L. A., & Pérez-Ramírez, J. (2003). Pore size determination in modified micro-and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. *Microporous and mesoporous materials*, 60(1-3), 1-17.
- [4] Groen, J. C., Jansen, J. C., Moulijn, J. A., & Pérez-Ramírez, J. (2004). Optimal aluminum-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(35), 13062-13065.
- [5] Marques, J. P., Gener, I., Ayrault, P., Lopes, J. M., Ribeiro, F. R., & Guisnet, M. (2004). Semi-quantitative estimation by IR of framework, extraframework and defect Al species of HBEA zeolites. *Chemical communications*, (20), 2290-2291.
- [6] Liu, X., Gao, F., Xu, J., Zhou, L., Liu, H., & Hu, J. (2016). Zeolite@ Mesoporous silica-supported-amine hybrids for the capture of CO<sub>2</sub> in the presence of water. *Microporous and Mesoporous Materials*, 222, 113-119.
- [7] Mekki, A., Benmaati, A., Mokhtar, A., Hachemaoui, M., Zaoui, F., Zahmani, H. H., ... & Boukoussa, B. (2019). Michael Addition of 1, 3-Dicarbonyl Derivatives in the Presence of Zeolite Y as an Heterogeneous Catalyst. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 1-12.
- [8] Gackowski, M., Tarach, K., Podobiński, J., Jarczewski, S., Kuśtrowski, P., & Datka, J. (2018). Hierarchical zeolites Y obtained by desilication: Porosity, acidity and catalytic properties. *Microporous and mesoporous materials*, 263, 282-288.
- [9] Aboul-Gheit, A. K. (1991). Effect of decationation and dealumination of zeolite Y on its acidity as assessed by ammonia desorption measured by differential scanning calorimetry (DSC). *Thermochimica Acta*, 191(2), 233-240.
- [10] Akhtar, K., Khan, S. A., Khan, S. B., & Asiri, A. M. (2018). Scanning electron microscopy: Principle and applications in nanomaterials characterization. In *Handbook of materials characterization* 113-145. Springer, Cham.
- [11] <https://www.jove.com/science-education/10446/x-ray-diffraction>.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [12] [www.meliad-sas.com](http://www.meliad-sas.com)
- [13] <http://www.metaux.ulg.ac.be/metaux>
- [14] [doc-developpement-durable.org/](http://doc-developpement-durable.org/) isothermes de sorption.
- [15] Carmichael, E., & Rao, J. R. (2021). Evaluation of thermogravimetric analysis as a rapid tool for the detection of rhizobacteria biostimulants used in precision agriculture. *Journal of Applied Biology & Biotechnology*, 9(1), 8-16.
- [16] Pierotti, R., & Rouquerol, J. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl Chem*, 57(4), 603-619.
- [17] Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E., & Teller, E. (1940). On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62(7), 1723-1732.
- [18] Lippmaa, E., & Magi, M. (1981). A. Samoson, M. Tarmak, and G. Engelhardt. *J. Amer. Chem. Soc.*, 103, 4992.
- [19] [/www.semanticscholar.org/paper/Caract%C3%A9risation-par-infrarouge-%C3%A0-transform%C3%A9e-de-des-Gueye](http://www.semanticscholar.org/paper/Caract%C3%A9risation-par-infrarouge-%C3%A0-transform%C3%A9e-de-des-Gueye).
- [20] <http://physique.unice.fr/sem6/2007-2008/PagesWeb/MEB/elements.html>.
- [21] Engelhard, M. H., Droubay, T. C., & Du, Y. (2017). *X-ray photoelectron spectroscopy applications* (No. PNNL-SA-111274). Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), Richland, WA (US), Environmental Molecular Sciences Laboratory (EMSL).
- [22] <https://tice.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/Famille/RMN.htm>.
- [23] [http://www.perrin33.com/biochanalys/photons/spectros\\_2.php](http://www.perrin33.com/biochanalys/photons/spectros_2.php)

**CHAPITRE III**

**ADSORPTION DU TOLUENE SUR LA  
ZEOLITHE OMEGA MODIFIEE**

### INTRODUCTION

Les composés organiques volatils (COV) représentent une grande partie de la pollution émise par diverses industries (notamment chimique et pétrochimique) [1, 2]. Ces COV ont une action directe et indirecte dans l'atmosphère, entraînant des impacts d'un point de vue environnemental. D'autre part, ils ont un impact sur le climat et la nature ainsi que sur les espèces humaines et animales; certains de ces composés organiques volatils sont cancérigènes pour l'homme [3,4]. Pour réduire ce problème environnemental, de nombreuses techniques ont été développées pour limiter le rejet de COV telles que l'oxydation [5], la décomposition photocatalytique [6], la bioélectrochimie [7], l'adsorption [8], la condensation [9] et la séparation membranaire [10].

Parmi ces techniques, l'adsorption présente l'avantage d'être une méthode non destructive et permet donc de piéger les COVs dans les matériaux poreux afin de les traiter, les condenser et les réutiliser ultérieurement [11-16]. Industriellement, ce captage est actuellement réalisé majoritairement sur des charbons actifs, qui ont l'avantage d'être peu coûteux mais souffrent d'un manque de sélectivité et de stabilité pour le procédé de régénération [17, 18]. En raison de ces défauts, de nombreuses recherches ont été menées pour remplacer le charbon actif par d'autres matériaux efficaces. Parmi les matériaux les plus couramment utilisés pour l'adsorption des COV, on trouve les matériaux mésoporeux [19, 20], les argiles [9, 21], les zéolithes [22, 23], les matériaux polymériques [13], etc.

Les zéolites ont connu une gamme d'applications industrielles, y compris l'adsorption de gaz. Cette affinité via le gaz est liée à leur structure cristalline stable dont le diamètre des pores selon l'IUPAC est inférieur à 20 Å. Leur structure tridimensionnelle résulte de l'assemblage de tétraèdres  $TO_4$  (T est un atome d'aluminium ou de silicium) [24,25]. Les atomes d'oxygène sont communs à deux tétraèdres, ce qui entraîne une réticulation dans l'espace qui génère des canaux et des cavités de dimensions régulières pouvant accueillir des petites molécules organiques.

Dans le précieux travail de Kraus et al. [22], ils ont montré que l'adsorption du toluène est influencée non seulement par le type de zéolithe utilisé pour l'adsorption mais aussi par le rapport Si/Al ; la cristallinité de la zéolithe et le type de liant peuvent entraîner une amélioration de la capacité d'adsorption du toluène. Plusieurs tentatives ont été proposées pour améliorer la capacité d'adsorption des zéolithes telles que la fonctionnalisation de surface par des amines [26, 27], l'échange d'ions [28], la modification par des polymères [29] et la dispersion d'un oxyde métallique [30]. Cependant, ces changements peuvent affecter la

surface spécifique et la porosité de la zéolithe lors du traitement qui réduit leur application dans le domaine de l'adsorption. Il faut aussi tenir compte de leurs micropores inférieurs à 20 Å limitant la diffusion des grosses molécules à l'intérieur des pores.

Récemment, les zéolithes microporeuses-mésoporeuses ont suscité un vif intérêt en raison de leurs porosités variables et de leurs surfaces plus élevées permettant une bonne diffusion des grosses molécules à l'intérieur des pores [31-35]. Ces matériaux représentent des applications variées notamment dans la catalyse et de l'adsorption. Afin d'améliorer leurs propriétés et leurs porosités, plusieurs méthodes ont été développées telles que la désalumination, la dessilication, la recristallisation de la zéolithe et d'autres voies de préparation [31-35].

A ce jour, plusieurs zéolithes synthétiques et naturelles ont été testées pour l'adsorption des COV, mais la recherche d'autres zéolithes est toujours en continuation pour les appliquer dans le procédé d'adsorption; c'est pourquoi dans ce travail nous avons choisi d'étudier le comportement d'adsorption du toluène sur la zéolithe oméga. Cette zéolithe se caractérise par une acidité plus élevée, de grandes ouvertures de pores et une stabilité thermique élevée ; en raison de ces propriétés, cette zéolithe a été appliquée dans plusieurs réactions [36-39].

Par l'examen de la littérature, on constate que très peu d'études sur l'adsorption de gaz sur la zéolithe oméga ont été abordées ; en particulier, l'adsorption du toluène n'a jamais été étudiée sur ce type de zéolithe. Ce travail se concentre sur la préparation et la modification de la zéolithe oméga en utilisant différentes méthodes qui ont été utilisées pour l'adsorption du toluène. Le processus d'adsorption du toluène sur les zéolithes modifiées a été examiné par la méthode gravimétrique. L'adsorption du toluène a été discutée ici en termes de capacité d'adsorption, et la stabilité de la zéolithe a été évaluée en termes de cycles d'adsorption répétitifs.

### III.1. Caractérisation des matériaux

#### III.1.1. Diffraction de rayons X

Les spectres de diffraction de rayons X de la zéolithe oméga et ses matériaux modifiés sont illustrés dans la Figure III.1.

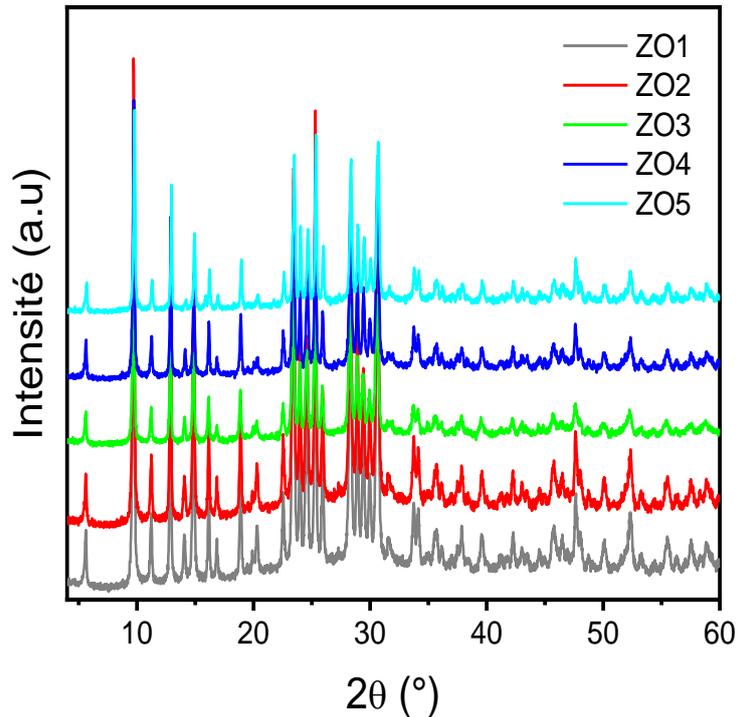
Un premier aperçu des résultats obtenus par DRX a montré des pics similaires avec une cristallinité élevée pour la zéolithe oméga et ses matériaux modifiés.

Les diffractogrammes DRX de tous les matériaux montrent également qu'aucune impureté ou autre substance zéolithique a été observée. Cependant, une diminution de l'intensité des pics a été observée pour le matériau désaluminé (ZO3), cette diminution peut être expliquée par la nature de traitement utilisé qui peut modifier l'état de surface du matériau obtenu.

La diminution de l'intensité de tous les pics de matériau ZO3 peut également être expliquée en la lixiviation de l'aluminium du cadre de la zéolithe qui conduit à la diminution de la cristallinité. Ces résultats sont similaires avec ceux qui sont obtenus dans la littérature [40,41].

Selon la littérature, le traitement acide conduit essentiellement à l'élimination des tétraèdres de l'aluminium de la charpente. La quantité des espèces d'aluminium octaédriques étaient beaucoup moins touchées par le traitement [40].

Alors que pour le matériau modifié par l'hydroxyde de sodium (ZO2) a montré une bonne cristallinité confirmant également que ce traitement n'influence pas sur sa structure en raison de la teneur élevée en aluminium (faible rapport Si/Al), les mêmes remarques sont faites pour les matériaux ZO4 et ZO5.



**Figure III.1** : Diffractogramme de rayons X de la zéolithe oméga et de ses matériaux modifiés.

### III.1.2 .Propriétés texturales

Les isothermes d'adsorption et désorption d'argon de la zéolithe oméga et ses matériaux modifiés sont illustrées dans la Figure III.2.

Toutes les zéolithes modifiées ont montré des isothermes sous forme de sigmoïde pouvant être interprétés comme superposition d'un isotherme de type I en  $P/P_0 = 0.4$  et un isotherme de type II pour  $P/P_0 > 0.4$ .

La boucle d'hystérésis dans la branche de désorption révèle l'existence de mésopores. En effet, si les cristallites de zéolithe sont de très petits les mésopores peuvent exister.

La portion de l'isotherme à des pressions relatives inférieures correspond à l'adsorption d'argon dans les micropores, tandis que la partie à des pressions relatives plus élevées peut être attribuée à l'adsorption d'argon dans les mésopores et sur la surface extérieure des zéolithes.

La surface BET de tous les zéolithes ont légèrement diminué après chaque traitement, sauf dans le cas de matériau traité avec l'acide chlorhydrique ZO3 (matériau désaluminé), présentant une surface BET 6 fois supérieure à celle du matériau parent.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans la littérature [40]. Les travaux de Chauvin et al. [40] ont montré que le traitement à l'acide conduisait à l'élimination en aluminium extra framework tétraédrique, tandis que l'aluminium octaédrique était beaucoup moins touché par ce traitement.

Cela confirme également que l'extraction de l'aluminium entraîne une augmentation significative de la capacité d'adsorption d'argon. Le volume des pores du matériau (ZO3) ont augmenté significativement par rapport à la zéolithe parent ZO1.

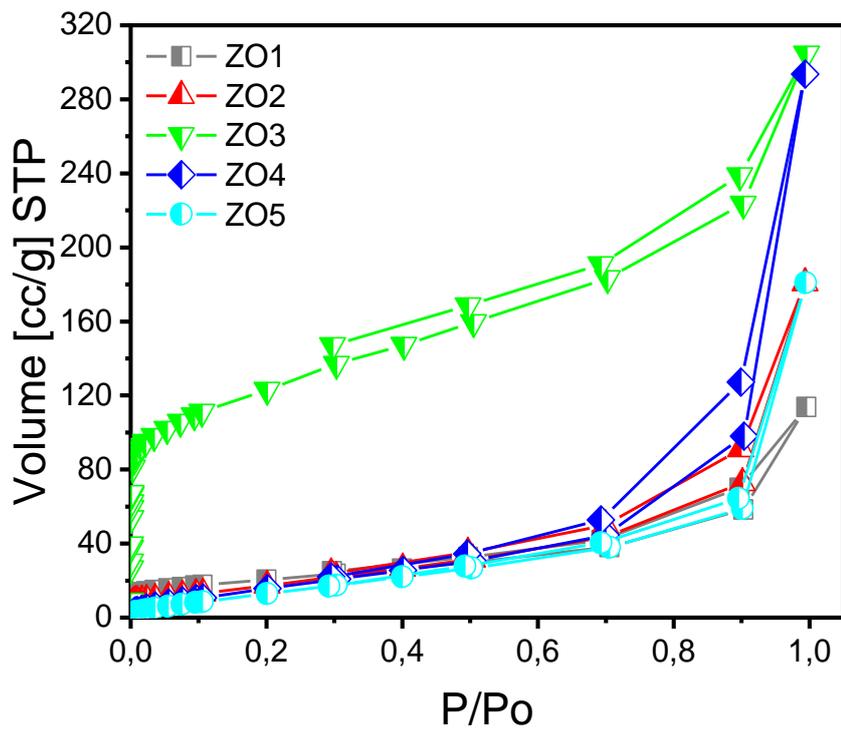
La distribution de la taille des pores profil de la zéolithe oméga et de ses matériaux modifiés ont été calculés à partir de la branche d'adsorption d'Ar isothermes comme le montre la Figure III.4.

Il est clairement indiqué que la distribution des pores diffère selon les méthodes de préparation utilisées. Les profils montrent également une large diffusion qui confirme l'existence de différents pores causés par le traitement.

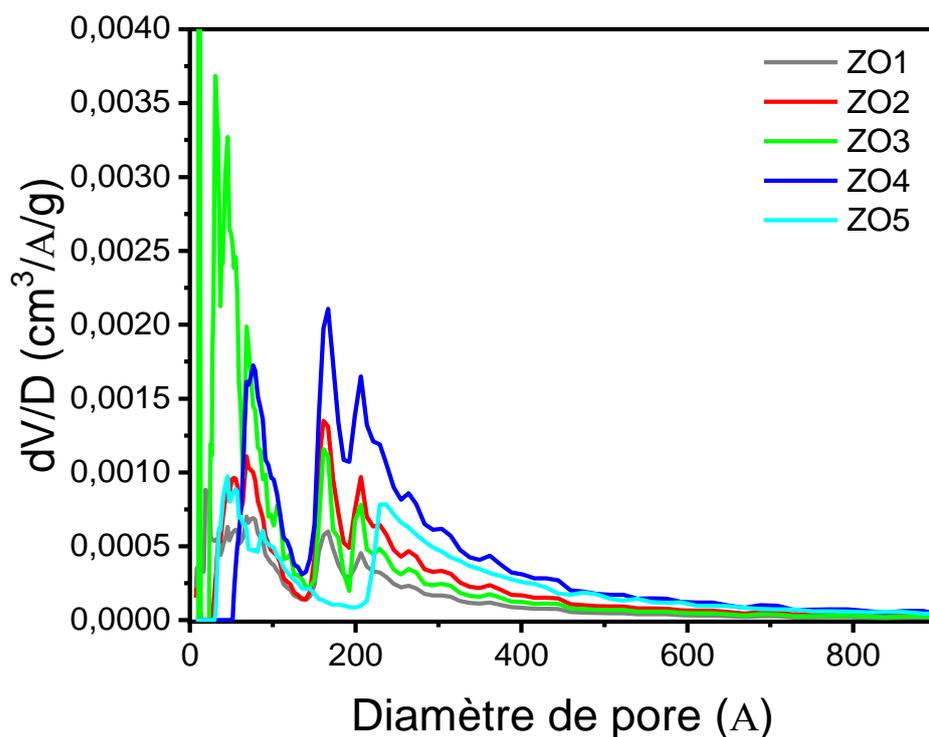
La distribution de la taille des pores était centrée à 18,71, 161,05, 8.30–30.78, 166.68 et 45.75 Å pour les matériaux ZO1, ZO2, ZO3, ZO4 et ZO5, respectivement voir le tableau III.1 et Figure III.3.

**Tableau III.1** : Propriétés texturales de la zéolithe oméga et matériaux modifiés

Matériau	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Volume de pores ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Diamètre de pores (Å)
ZO1	63.59	0.1382	18.71
ZO2	49.18	0.2197	161.05
ZO3	386.9	0.4141	8.30-30.78
ZO4	60.57	0.3537	166.68
ZO5	54.85	0.2055	45.75



**Figure III.2 :** Isothermes d'adsorption et désorption d'argon de la zéolithe Oméga et ses matériaux modifiés.



**Figure III.3 :** Distribution de la taille des pores de différents matériaux.

### III.1.3 .Étude par spectroscopie infrarouge

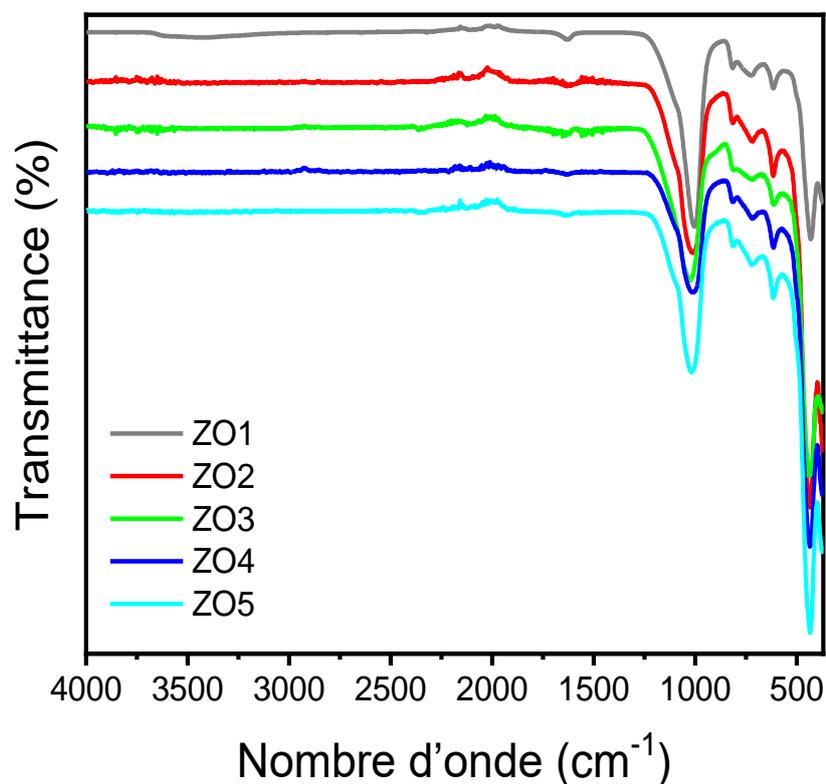
Les spectres infrarouges de différents échantillons sont présentés dans la Figure III.4.

Tous les spectres FTIR de tous les matériaux préparés sont similaires à ceux obtenus dans la littérature [42,43].

Les bandes intenses entre  $1121\text{--}1186\text{ cm}^{-1}$  et  $1003\text{--}1024\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'étirement asymétriques de la liaison T–O.

Les bandes faibles comprises entre  $820$  et  $722\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux allongements symétriques de la liaison T–O. La bande à  $619\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique des anneaux de T–O avec 6 tétraèdres, et la bande intense à  $435\text{ cm}^{-1}$  indique la formation de 4R [44].

La seule différence entre ces bandes est le déplacement de la bande à  $1003\text{ cm}^{-1}$  vers les nombres d'onde les plus élevés. Ceci est probablement dû à l'extraction de l'aluminium ou du silicium au cours du traitement, conduisant éventuellement à la destruction de la liaison Al–O ou Si–O.



**Figure III.4 :** spectres infrarouge de la zéolithe oméga et de ses matériaux modifiés.

### III.1.4 .Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques de différents matériaux traités par le tensioactif sont présentées dans la Figure III.5.

Les zéolithes ZO1, ZO4 et ZO5 présentent deux pertes de masse, la première perte de masse à lieu entre 30-200 °C en raison de la déshydratation de la zéolithe, environ 10%, 8.4% et 8.2% des pertes de masse ont été enregistrées dans cette plage de températures pour ZO1, ZO4 et ZO5 respectivement.

La deuxième perte de masse a été enregistrée entre 200-680 °C, cette perte de masse correspond principalement à la décomposition du tensioactif cationique TMA<sup>+</sup> (cas de ZO1) ou CTA<sup>+</sup> (cas de ZO5 et ZO4).

Environ 9.4%, 10.5% et 7.69% de perte de masses ont été obtenues pour les échantillons ZO1, ZO4 et ZO5, respectivement.

Il ressort clairement de ces résultats que le traitement hydrothermal influe sur la quantité de surfactant retenue dans le matériau obtenu (cas de ZO4 et ZO5).

Cette différence de masse de  $\text{CTA}^+$  était le facteur clé qui a influencé d'une manière significative sur les propriétés texturales du matériau résultant (voir le tableau III.1).

Après la calcination de tous les matériaux, il est clairement montré que le caractère hydrophile a été amélioré (voir Figure III.6a).

Dans la gamme de températures de 30-550 °C, environ 12.29% de la perte de masse d'eau ont été enregistrées pour le matériau ZO1. Alors que les matériaux ZO2, ZO4 et ZO5 ont montré presque la même perte d'eau (14%).

Le caractère hydrophile le plus important (16.3% de perte en eau) été obtenu par le matériau ZO3 (zéolithe désaluminée), ce qui a entraîné une plus grande diffusion des molécules d'eau à l'intérieur des pores.

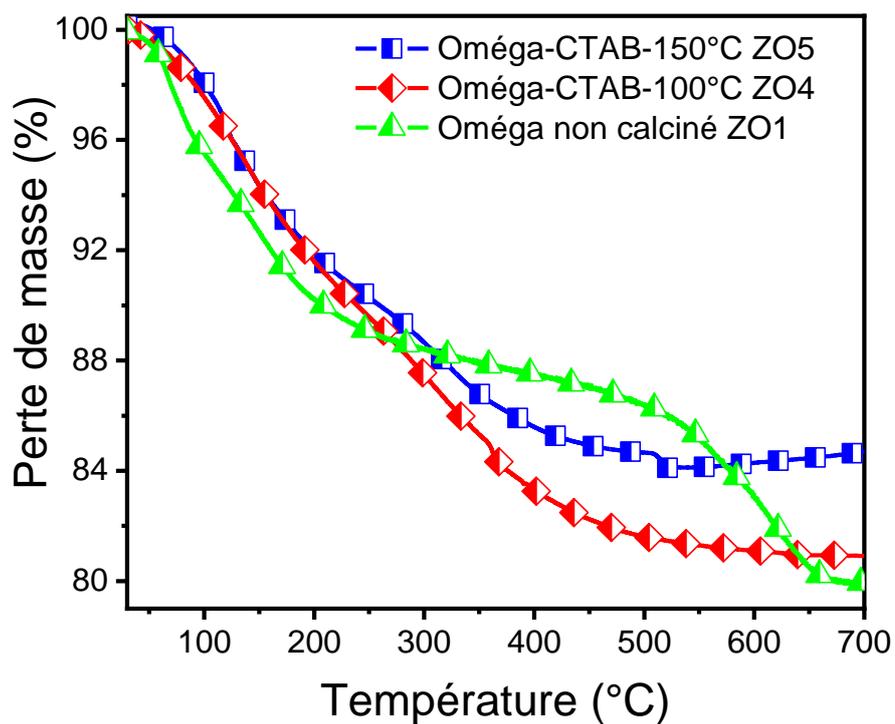
Comme indiqué dans les profils dTG (Figure III.6b), la libération de l'eau dans la zéolithe ZO3 a lieu à basse température par rapport aux autres matériaux.

Ce comportement est fortement dû au processus de désalumination qui conduit à la formation des mésopores et génère par la suite des interactions faibles entre le réseau zéolithique et les molécules d'eau.

La forte rétention des molécules d'eau dans la zéolithe oméga (cas de ZO1) était due à la forte interaction entre les molécules d'eau dans le réseau à 8 chaînons et le canal à 12 chaînons [43, 45,46].

Selon les profils ATG et dTG, il est clairement indiqué que les zéolithes (parent et modifiées) ont des sites hydrophiles différents. Les sites faibles et moyens sont situés entre 30-100 °C et 100-200 °C, respectivement.

Les sites forts sont situés à des températures supérieures à 200 °C. Selon ces résultats, les sites moyens sont les plus dominants pour tous les matériaux en raison de la désorption d'eau de quantités plus élevés d'eau dans cette plage de températures (100 à 200 °C).



**Figure III.5 :** Courbes ATG de la zéolithe oméga non-calcinée et de ses matériaux modifiés par CTA<sup>+</sup>.

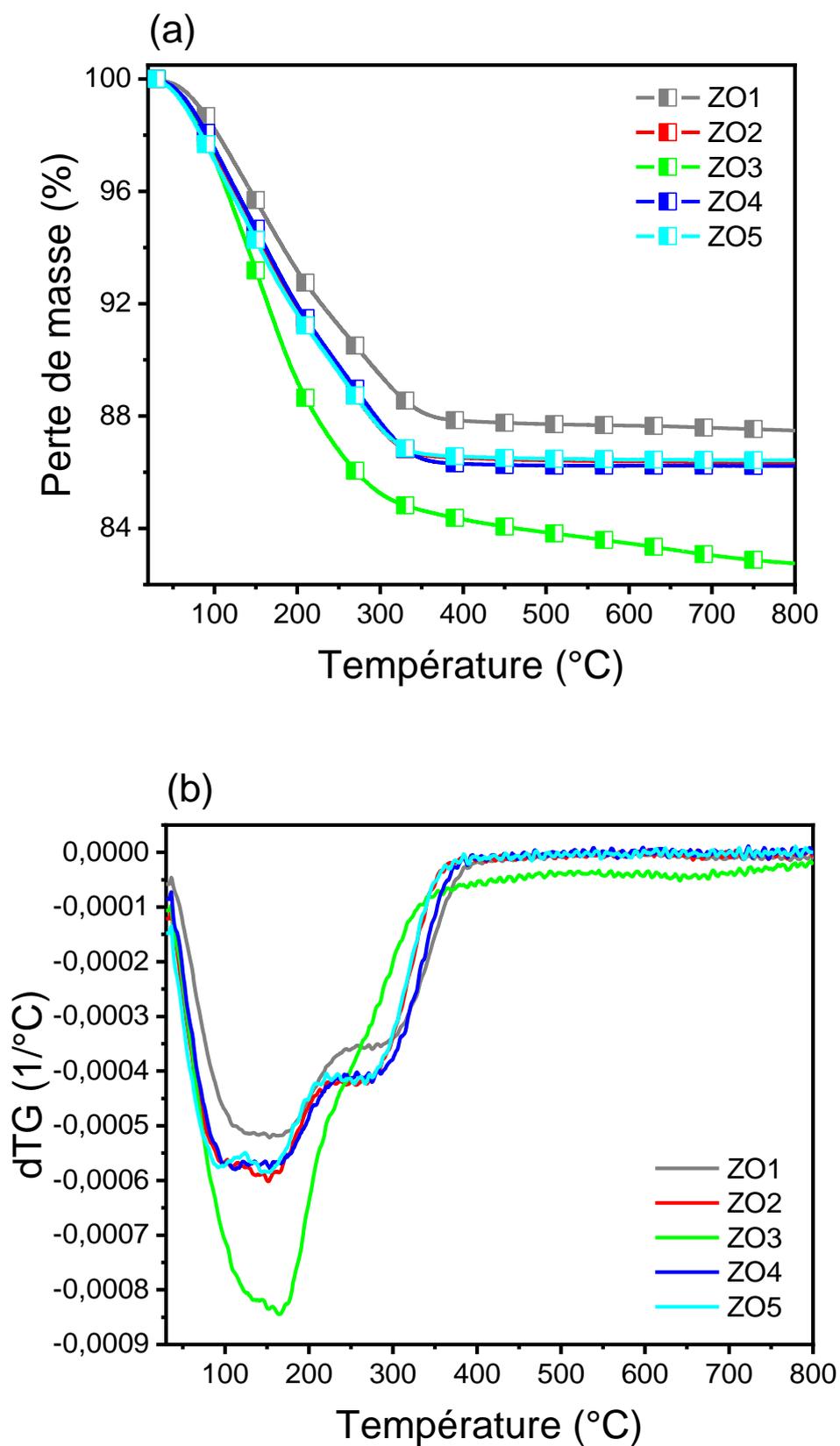


Figure III.6 : Courbes ATG (a) et dTG (b) de zéolithe oméga calcinée et de ses matériaux modifiés.

### III.1.5 .Morphologie

La morphologie cristalline de la zéolithe oméga a une influence importante sur la stabilité thermique.

À une température de calcination plus élevée, la zéolithe oméga est plus stable lorsque les cristaux ont la forme de prismes hexagonaux [47,48].

Les images MEB de la zéolithe oméga et de ses matériaux modifiées par différentes méthodes sont illustrées dans la Figure III.7.

Les images MEB de tous les matériaux montrent la forme d'un ensemble de tiges à surface irrégulière, la taille moyenne des cristaux varie de 1 à 0,8  $\mu\text{m}$  0,3–0,2  $\mu\text{m}$ . Cette morphologie est similaire à celle de la mazzite naturelle, qui possède des cristaux beaucoup plus longs. Les matériaux ZO4 et ZO5 montrent des cristaux dispersés probablement dus à la température du traitement.

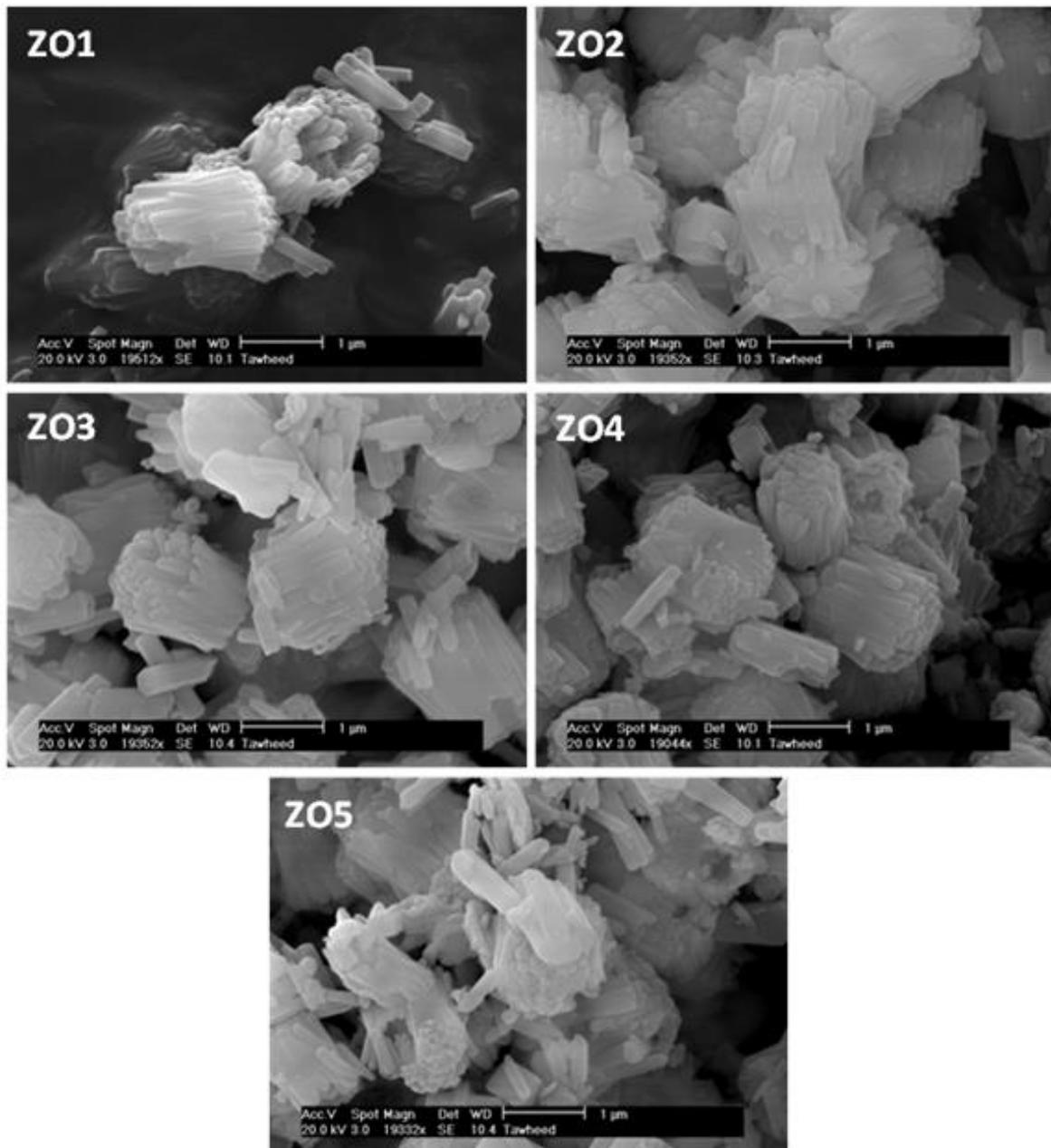


Figure III.7 : Images MEB de différents matériaux.

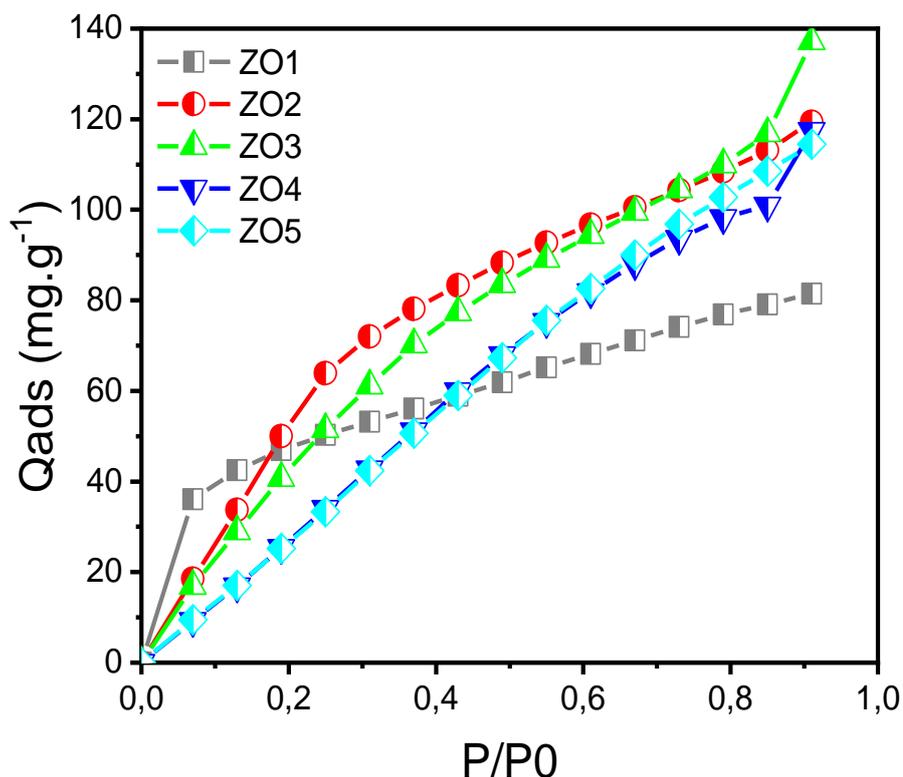
### III.2 Adsorption du toluène

#### III.2.1 Isothermes d'adsorption du toluène

Les isothermes d'adsorption du toluène sur la zéolithe oméga et sur les différents échantillons modifiés sont illustrées dans la Figure III.8. L'isotherme d'adsorption de toluène sur la zéolithe oméga (ZO1) est de type I.

Cette isotherme a deux pentes distinctes qui correspondent à deux sites d'adsorption différents :

(1) un site d'adsorption fort responsable de l'adsorption à basses pressions relatives et (2) : un site faible à des pressions plus élevées. À des pressions relatives faibles, la zéolithe oméga ZO1 a montré une capacité d'adsorption rapide et forte du toluène en raison de la contribution des micropores au processus d'adsorption. Alors que pour les matériaux modifiés, une augmentation progressive de l'adsorption a été observée, les valeurs de capacité d'adsorption les plus élevées ont été obtenues avec les matériaux ZO2 et ZO3 ( $Q_{ZO2} = 119,34 \text{ mg.g}^{-1}$  et  $Q_{ZO3} = 137,18 \text{ mg.g}^{-1}$ ). Soit une augmentation de 68% par rapport à la zéolithe oméga (ZO1) ayant une capacité d'adsorption d'environ  $81.43 \text{ mg.g}^{-1}$ .



**Figure III.8 :** Adsorption de toluène sur la zéolithe oméga et ses matériaux modifiés.

La Figure III.9 montre la corrélation entre la surface  $S_{\text{BET}}$ , le volume poreux et la capacité d'adsorption de toluène.

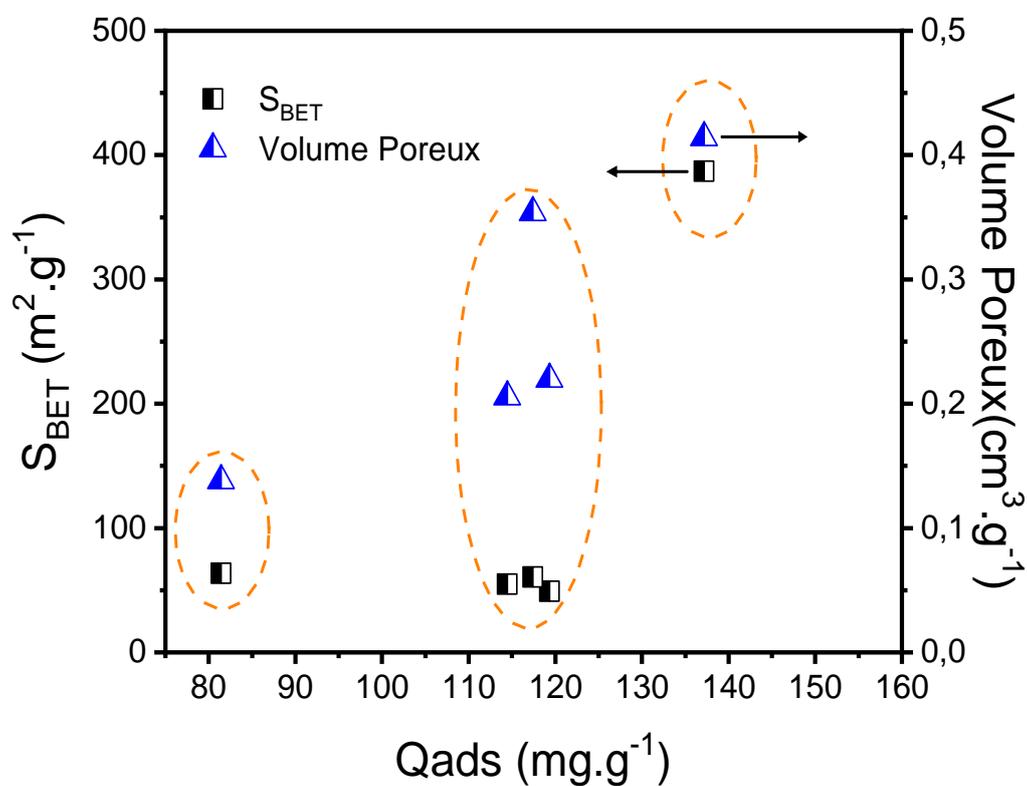
Il est clairement indiqué que la capacité d'adsorption de toluène est influencée par la surface spécifique  $S_{\text{BET}}$  et le volume de pores. La zéolithe oméga ZO1 a enregistré une faible capacité d'adsorption en raison de sa surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ) et de son volume poreux considérablement inférieur.

Les matériaux ZO2, ZO4 et ZO5 ont montré des résultats intéressants via l'adsorption de toluène, dans lesquels des capacités d'adsorption d'environ 114 à 119 mg g<sup>-1</sup> ont été obtenues. Cette augmentation est due à l'augmentation du volume poreux.

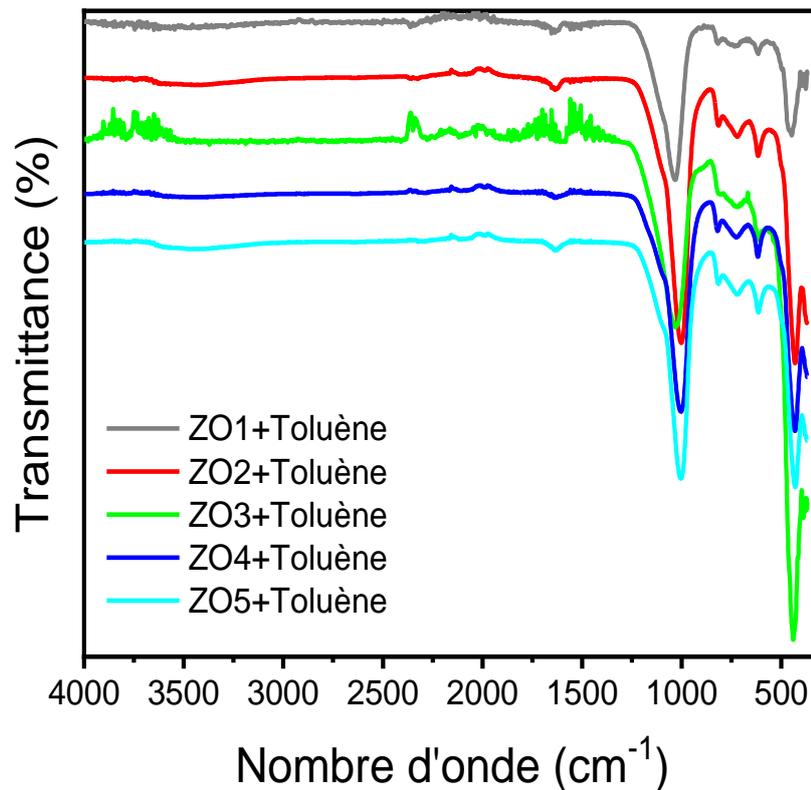
Ainsi, le meilleur résultat en termes de capacité d'adsorption a été obtenu avec le matériau ZO3, qui présentait le volume de pores et la surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ) les plus élevés, par rapport aux autres matériaux.

Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par analyse ATG. Le matériau ZO3 désaluminé présentait un caractère hydrophile et une capacité d'adsorption de toluène plus élevés.

Ces affinités entre les molécules d'eau et de toluène sont liées à la modification de la porosité et de la surface du  $S_{BET}$ . Ces résultats ont été confirmés également par la spectroscopie infrarouge, ces interactions suivent un processus physique (voir Figure III.10).



**Figure III.9 :** Corrélation entre surface SBET, volume poreux et capacité d'adsorption du toluène.



**Figure III.10 :** Spectres infrarouge de différents matériaux après l'adsorption de toluène.

### III.2.2. Réutilisation des adsorbants

La Figure III.11 montre la réutilisation de la zéolithe parent (ZO1) et la zéolithe désaluminée (ZO3) au cours de cinq cycles de réutilisation.

Il est clairement indiqué que les deux matériaux sont stables lors de la réutilisation après cinq cycles répétitifs. Cependant, la zéolithe parent ZO1 a eu une légère diminution de la capacité d'adsorption ( $65.38 \text{ mg.g}^{-1}$ ) entraînant une diminution de 25% de sa performance.

Cette diminution peut s'expliquer par le fait que le toluène adsorbé dans les micropores était d'avantage retenu par la zéolithe mère.

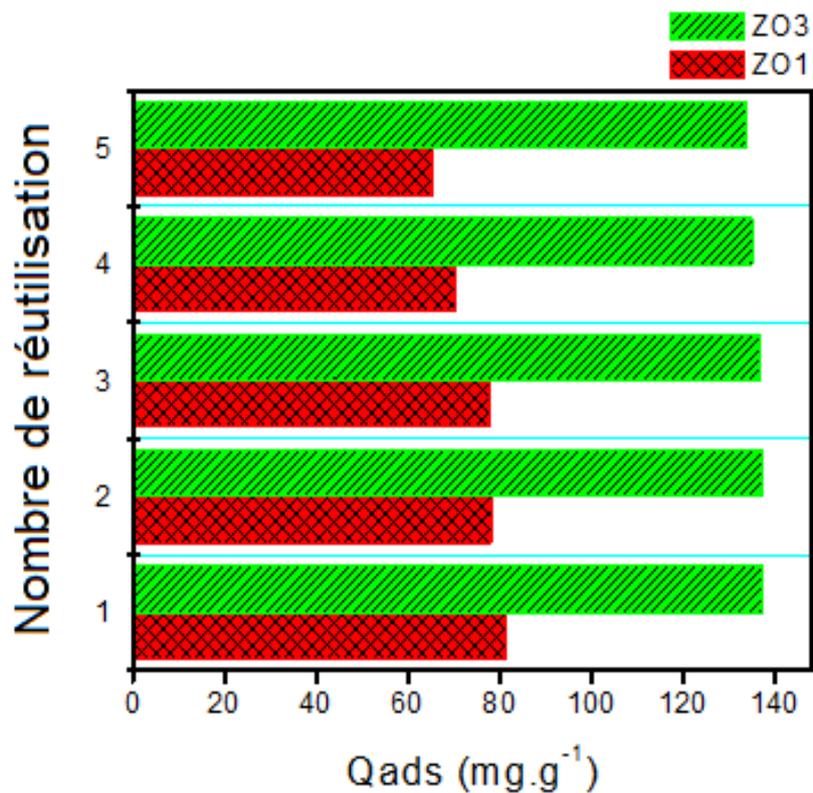
Dans ce cas, le toluène ne pourrait être complètement désorbé qu'à des températures plus élevées (voir Figure III.12).

Ce comportement était associé à l'adsorption irréversible du toluène dans des micropores de même largeur que celui de toluène.

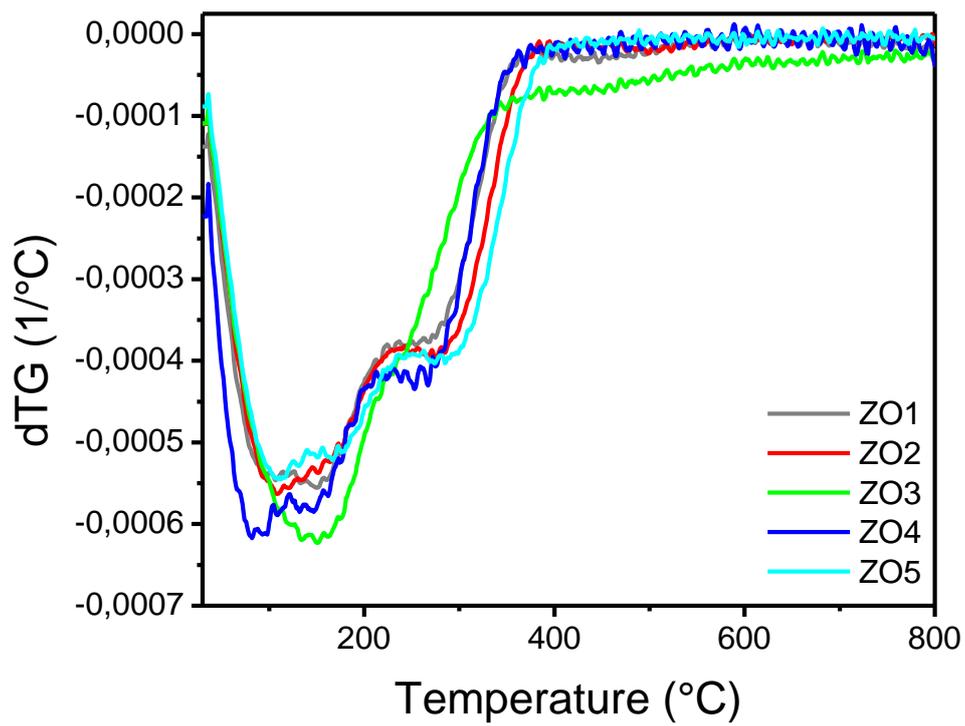
Alors que dans le cas de la zéolithe ZO3 désaluminée, la désorption du toluène se produit à des températures inférieures à celles de la zéolithe mère (voir la Figure III.12).

La libération facile des molécules de toluène à basse température est le facteur clé qui a conduit à une meilleure capacité d'adsorption au cours des cinq cycles d'adsorption.

Cela explique également la diminution de la capacité d'adsorption de toluène pour la zéolithe mère (ZO1), qui est liée au blocage des pores par les molécules non désorbées.



**Figure III.11:** Réutilisation des matériaux (ZO1) et (ZO3).



**Figure III.12:** Courbes de dTG de différents matériaux après l'adsorption du toluène.

### III.2.3 Étude comparative

Le tableau III.2 présente une étude comparative sur l'adsorption de toluène conduit par différents adsorbants.

La meilleure capacité d'adsorption du toluène a été obtenue par solide métallique-organique, cette affinité est liée à la surface spécifique et le volume poreux de cette gamme des matériaux, mais ces solides ont un grand problème de stabilité lors de leur réutilisation.

Si nous comparons les résultats obtenus dans cette étude avec du charbon actif, la zéolithe est un matériau cristallin ordonné avec tailles de pores contrôlées et identiques. Ainsi, les sites d'adsorption dans le réseau cristallin sont tous identiques.

Dans le cas du charbon actif, la porosité n'est pas homogène et le toluène remplira les pores d'énergie croissante à moins d'énergie

D'une manière générale, en termes de stabilité et de capacité d'adsorption de toluène sur la zéolithe oméga, la zéolithe mésoporeuse ZO3 a montré des résultats intéressants avec une capacité d'adsorption d'environ 137,18 mg g<sup>-1</sup>.

**Tableau III.2 :** Etude comparative entre la capacité d'adsorption du toluène réalisée sur différents adsorbants

Adsorbant	Température	Qads mg/g	Méthode utilisée	Référence
Charbon actif	25	59,2	Lit fixe	[49]
Zéolithe 13X	25	16	Lit fixe	[50]
Zéolithe Y	25	45	Gravimétrique	[51]
MIL-125-NH <sub>2</sub>	25	293	Gravimétrique	[51]
AlMt@C <sup>a</sup>	25	39,9	Volumétrique	[52]
PCH	25	115,18	Lit fixe	[53]
Zéolithe L	25	99,51	Dynamique	[54]
MIL-101(Cr)	25	48,8	Dynamique	[55]
MOF-199 (Cu)	25	159	Dynamique	[56]
Uio-66	25	166	Dynamique	[56]
Uio-66 (NH <sub>2</sub> )	25	252	Dynamique	[56]
ZIF-67 (Co)	25	224	Dynamique	[56]
MIL-101 (Fe)	25	98,3	Dynamique	[56]
MOF-5 (Zn)	25	32,9	Dynamique	[56]
Pal <sup>b</sup>	25	44,6	Dynamique	[57]
Apal5 <sup>c</sup>	25	90,4	Dynamique	[57]
Palygorskite	25	90,4	Dynamique	[57]
ZO1	25	81,43	Gravimétrique	Cette étude
ZO2	25	119,34	Gravimétrique	Cette étude
ZO3	25	137,18	Gravimétrique	Cette étude

### Conclusion

La zéolithe oméga a été bien synthétisée par un traitement hydrothermal puis exposée à plusieurs traitements afin d'améliorer ses propriétés texturales.

L'analyse de DRX et MEB a montré que la structure de tous les matériaux a été bien conservée pendant les différents traitements. Sur la base des isothermes d'adsorption-désorption d'argon et de la distribution des pores (en utilisant la Méthode DFT), une nouvelle phase mésoporeuse et plusieurs des formes de pores ont été obtenues au cours des différents traitements.

L'analyse thermique a montré que le traitement hydrothermal à influencé 100 °C ou 150 °C sur le contenu du CTA<sup>+</sup> inséré dans les matériaux (ZO4 et ZO5). Sur la base de l'analyse TGA / dTG, tous les zéolithes modifiées et calcinées ont montré une amélioration du caractère hydrophile par rapport aux zéolithes, dans laquelle la zéolithe désaluminée a enregistré le caractère hydrophile le plus élevé.

Ce matériau également a montré la meilleure capacité d'adsorption de toluène, avec une amélioration de 68% par rapport à la zéolithe mère (zéolithe oméga sans aucune modification), était obtenu dans cette étude.

### Références bibliographiques

- [1] Hu, R., Liu, G., Zhang, H., Xue, H., & Wang, X. (2018). Levels, characteristics and health risk assessment of VOCs in different functional zones of Hefei. *Ecotoxicology and environmental safety*, 160, 301-307.
- [2] Han, D., Gao, S., Fu, Q., Cheng, J., Chen, X., Xu, H., ... & Ma, Y. (2018). Do volatile organic compounds (VOCs) emitted from petrochemical industries affect regional PM<sub>2.5</sub>. *Atmospheric Research*, 209, 123-130.
- [3] Gałęzowska, G., Chraniuk, M., & Wolska, L. (2016). In vitro assays as a tool for determination of VOCs toxic effect on respiratory system: a critical review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 77, 14-22.
- [4] Huang, B., Lei, C., Wei, C., & Zeng, G. (2014). Chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs) in environment—sources, potential human health impacts, and current remediation technologies. *Environment international*, 71, 118-138.
- [5] Kamal, M. S., Razzak, S. A., & Hossain, M. M. (2016). Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs)—A review. *Atmospheric Environment*, 140, 117-134.
- [6] Kim, J., & Lee, B. K. (2018). Enhanced photocatalytic decomposition of VOCs by visible-driven photocatalyst combined Cu-TiO<sub>2</sub> and activated carbon fiber. *Process Safety and Environmental Protection*, 119, 164-171.
- [7] Zhang, S., You, J., Kennes, C., Cheng, Z., Ye, J., Chen, D., ... & Wang, L. (2018). Current advances of VOCs degradation by bioelectrochemical systems: a review. *Chemical Engineering Journal*, 334, 2625-2637.
- [8] Yu, L., Wang, L., Xu, W., Chen, L., Fu, M., Wu, J., & Ye, D. (2018). Adsorption of VOCs on reduced graphene oxide. *Journal of Environmental Sciences*, 67, 171-178.
- [9] Zaitan, H., Bianchi, D., Achak, O., & Chafik, T. (2008). A comparative study of the adsorption and desorption of o-xylene onto bentonite clay and alumina. *Journal of hazardous materials*, 153(1-2), 852-859.
- [10] Zhen, H., Jang, S. M., Teo, W. K., & Li, K. (2006). Modified silicone-PVDF composite hollow-fiber membrane preparation and its application in VOC separation. *Journal of applied polymer science*, 99(5), 2497-2503.
- [11] Swetha, G., Gopi, T., Shekar, S. C., Ramakrishna, C., Saini, B., & Rao, P. V. L. (2017). Combination of adsorption followed by ozone oxidation with pressure swing adsorption technology for the removal of VOCs from contaminated air streams. *Chemical Engineering Research and Design*, 117, 725-732.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [12] Zuo, S., Liu, F., Zhou, R., & Qi, C. (2012). Adsorption/desorption and catalytic oxidation of VOCs on montmorillonite and pillared clays. *Catalysis Communications*, 22, 1-5.
- [13] Wang, S., Zhang, L., Long, C., & Li, A. (2014). Enhanced adsorption and desorption of VOCs vapor on novel micro-mesoporous polymeric adsorbents. *Journal of colloid and interface science*, 428, 185-190.
- [14] Campesi, M. A., Luzi, C. D., Barreto, G. F., & Martínez, O. M. (2015). Evaluation of an adsorption system to concentrate VOC in air streams prior to catalytic incineration. *Journal of environmental management*, 154, 216-224.
- [15] Benintendi, R. (2016). Modelling and experimental investigation of activated sludge VOCs adsorption and degradation. *Process Safety and Environmental Protection*, 101, 108-116.
- [16] Zaitan, H., Manero, M. H., & Valdés, H. (2016). Application of high silica zeolite ZSM-5 in a hybrid treatment process based on sequential adsorption and ozonation for VOCs elimination. *Journal of Environmental Sciences*, 41, 59-68.
- [17] Kingsley, M. L., & Davidson, J. H. (2006). Adsorption of toluene onto activated carbons exposed to 100áppb ozone. *Carbon*, 44(3), 560-564.
- [18] Zhang, X., Gao, B., Creamer, A. E., Cao, C., & Li, Y. (2017). Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review. *Journal of hazardous materials*, 338, 102-123.
- [19] Ushiki, I., Ota, M., Sato, Y., & Inomata, H. (2015). VOCs (acetone, toluene, and n-hexane) adsorption equilibria on mesoporous silica (MCM-41) over a wide range of supercritical carbon dioxide conditions: Experimental and theoretical approach by the Dubinin–Astakhov equation. *Fluid Phase Equilibria*, 403, 78-84.
- [20] Dou, B., Hu, Q., Li, J., Qiao, S., & Hao, Z. (2011). Adsorption performance of VOCs in ordered mesoporous silicas with different pore structures and surface chemistry. *Journal of hazardous materials*, 186(2-3), 1615-1624.
- [21] Deng, L., Yuan, P., Liu, D., Annabi-Bergaya, F., Zhou, J., Chen, F., & Liu, Z. (2017). Effects of microstructure of clay minerals, montmorillonite, kaolinite and halloysite, on their benzene adsorption behaviors. *Applied Clay Science*, 143, 184-191.
- [22] Kraus, M., Trommler, U., Holzer, F., Kopinke, F. D., & Roland, U. (2018). Competing adsorption of toluene and water on various zeolites. *Chemical Engineering Journal*, 351, 356-363.
- [23] Kim, K. J., & Ahn, H. G. (2012). The effect of pore structure of zeolite on the adsorption of VOCs and their desorption properties by microwave heating. *Microporous and Mesoporous Materials*, 152, 78-83.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [24] Barrer, R. M. (1978). *Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves*.
- [25] Xu, R., Pang, W., Yu, J., Huo, Q., Chen, J., van Santen, R. A., & Neurock, M. Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials.
- [26] Wang, Y., Du, T., Song, Y., Che, S., Fang, X., & Zhou, L. (2017). Amine-functionalized mesoporous ZSM-5 zeolite adsorbents for carbon dioxide capture. *Solid State Sciences*, 73, 27-35.
- [27] Bezerra, D. P., da Silva, F. W., de Moura, P. A., Sousa, A. G., Vieira, R. S., Rodriguez-Castellon, E., & Azevedo, D. C. (2014). CO<sub>2</sub> adsorption in amine-grafted zeolite 13X. *Applied surface science*, 314, 314-321.
- [28] Chen, X., Shen, B., & Sun, H. (2018). Ion-exchange modified zeolites X for selective adsorption desulfurization from Claus tail gas: Experimental and computational investigations. *Microporous and Mesoporous Materials*, 261, 227-236.
- [29] Lu, L., & Yeow, J. T. (2017). An adsorption study of indoxyl sulfate by zeolites and polyethersulfone–zeolite composite membranes. *Materials & Design*, 120, 328-335.
- [30] Abdullah, A. H., Mat, R., Somderam, S., Abd Aziz, A. S., & Mohamed, A. (2018). Hydrogen sulfide adsorption by zinc oxide-impregnated zeolite (synthesized from Malaysian kaolin) for biogas desulfurization. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 65, 334-342.
- [31] Möller, K., & Bein, T. (2013). Mesoporosity—a new dimension for zeolites. *Chemical Society Reviews*, 42(9), 3689-3707.
- [32] Ivanova, I. I., & Knyazeva, E. E. (2013). Micro–mesoporous materials obtained by zeolite recrystallization: synthesis, characterization and catalytic applications. *Chemical Society Reviews*, 42(9), 3671-3688.
- [33] Perego, C., & Millini, R. (2013). Porous materials in catalysis: challenges for mesoporous materials. *Chemical Society Reviews*, 42(9), 3956-3976.
- [34] Boukoussa, B., Sebih, F., Hamacha, R., Bellahouel, S., Derdour, A., & Bengueddach, A. (2015). Regioselective acylation of methyl- $\alpha$ -d-glucopyranoside with different acylating agents catalysed by micro/mesoporous materials. *Research on Chemical Intermediates*, 41(4), 2221-2233.
- [35] Boukoussa, B., Aouad, N., Hamacha, R., & Bengueddach, A. (2015). Key factor affecting the structural and textural properties of ZSM-5/MCM-41 composite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 78, 78-83.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [36] Leach, H. F., & Marsden, C. E. (1980). Isomerization reactions of substituted cyclopropanes over zeolite omega. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 5, pp. 141-150). Elsevier.
- [37] Coq, B., Rajaofanova, V., Chauvin, B., & Figueras, F. (1991). Hydroconversion of n-heptane over dealuminated zeolite  $\Omega$  catalysts. *Applied catalysis*, 69(1), 341-349.
- [38] Solinas, V., Monaci, R., Marongiu, B., & Forni, L. (1983). Isomerisation of 1-methylnaphthalene over  $\Omega$ -zeolite. *Applied Catalysis*, 5(2), 171-177.
- [39] Perrotta, A. J., Kibby, C., Mitchell, B. R., & Tucci, E. R. (1978). The synthesis, characterization, and catalytic activity of omega and ZSM-4 zeolites. *Journal of Catalysis*, 55(2), 240-249.
- [40] Chauvin, B., Massiani, P., Dutartre, R., Figueras, F., Fajula, F., & Des Courieres, T. (1990). Factors affecting the steam dealumination of zeolite omega. *Zeolites*, 10(3), 174-182.
- [41] Wang, W., Zhang, W., Chen, Y., Wen, X., Li, H., Yuan, D., ... & Shen, B. (2018). Mild-acid-assisted thermal or hydrothermal dealumination of zeolite beta, its regulation to Al distribution and catalytic cracking performance to hydrocarbons. *Journal of Catalysis*, 362, 94-105.
- [42] Terrab, I., Boukoussa, B., Hamacha, R., Bouchiba, N., Roy, R., Bengueddach, A., & Azzouz, A. (2016). Insights in CO<sub>2</sub> interaction on zeolite omega-supported polyol dendrimers. *Thermochimica Acta*, 624, 95-101.
- [43] Hakiki, A., Boukoussa, B., Kibou, Z., Terrab, I., Ghomari, K., Choukchou-Braham, N., ... & Azzouz, A. (2018). Correlation of hydrophilic character and surface basicity of exchanged omega-catalyzed MCR process. *Thermochimica Acta*, 662, 108-115.
- [44] Cui, M., Zhang, Y., Liu, X., Wang, L., & Meng, C. (2014). Changes of medium-range structure in the course of crystallization of zeolite omega from magadiite. *Microporous and mesoporous materials*, 200, 86-91.
- [45] Martucci, A., de Lourdes Guzman-Castillo, M., Di Renzo, F., Fajula, F., & Alberti, A. (2007). Reversible channel deformation of zeolite omega during template degradation highlighted by in situ time-resolved synchrotron powder diffraction. *Microporous and mesoporous materials*, 104(1-3), 257-268.
- [46] Martucci, A., Alberti, A., de Lourdes Guzman-Castillo, M., Di Renzo, F., & Fajula, F. (2003). Crystal structure of zeolite omega, the synthetic counterpart of the natural zeolite mazzite. *Microporous and mesoporous materials*, 63(1-3), 33-42.
- [47] Chauvin, B., Fajula, F., Figueras, F., Gueguen, C., & Bousquet, J. (1988). Sorption properties of zeolite omega. *Journal of Catalysis*, 111(1), 94-105.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [48] BOUCHIBA, N. (2011). *Synthèse, caractérisation et étude de la métastabilité d'un matériau Zéolithique de type OMEGA* (Doctoral dissertation, Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella).
- [49] Oh, K. J., Park, D. W., Kim, S. S., & Park, S. W. (2010). Breakthrough data analysis of adsorption of volatile organic compounds on granular activated carbon. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 27(2), 632-638.
- [50] Wang, C. M., Chung, T. W., Huang, C. M., & Wu, H. (2005). Adsorption equilibria of acetate compounds on activated carbon, silica gel, and 13X zeolite. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 50(3), 811-816.
- [51] Kim, B., Lee, Y. R., Kim, H. Y., & Ahn, W. S. (2018). Adsorption of volatile organic compounds over MIL-125-NH<sub>2</sub>. *Polyhedron*, 154, 343-349.
- [52] Liu, C., Cai, W., & Liu, L. (2018). Hydrothermal carbonization synthesis of Al-pillared montmorillonite@ carbon composites as high performing toluene adsorbents. *Applied Clay Science*, 162, 113-120.
- [53] Qu, F., Zhu, L., & Yang, K. (2009). Adsorption behaviors of volatile organic compounds (VOCs) on porous clay heterostructures (PCH). *Journal of hazardous materials*, 170(1), 7-12.
- [54] Fernandes, A. C., & Pires, J. (2016). Adsorption of volatile organic compounds on zeolite L. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 61(11), 3890-3896.
- [55] Huang, C. Y., Song, M., Gu, Z. Y., Wang, H. F., & Yan, X. P. (2011). Probing the adsorption characteristic of metal-organic framework MIL-101 for volatile organic compounds by quartz crystal microbalance. *Environmental science & technology*, 45(10), 4490-4496.
- [56] Vellingiri, K., Kumar, P., Deep, A., & Kim, K. H. (2017). Metal-organic frameworks for the adsorption of gaseous toluene under ambient temperature and pressure. *Chemical Engineering Journal*, 307, 1116-1126.
- [57] Zhu, J., Zhang, P., Wang, Y., Wen, K., Su, X., Zhu, R., ... & Xi, Y. (2018). Effect of acid activation of palygorskite on their toluene adsorption behaviors. *Applied Clay Science*, 159, 60-67.

**CHAPITRE IV**

**REACTION DE MICHAEL**  
**CATALYSEE PAR ZEOLITHE Y**  
**MODIFIEE**

## INTRODUCTION

Les dérivés 1,3-dicarbonylés sont une famille de composés comprenant 1,3-cétoesters, 1,3-dicétones, 1,3-diesters, 1,3-cétoamides et 1,3-amidoesters se sont des intermédiaires de synthèse [1–4]. Les 1,3-dicarbonylés représentent une classe de composés organiques stables ayant un caractère divalent qui leur permet de réagir avec des substances électrophiles et réactifs nucléophiles.

Les propriétés structurales de ces composés les rendent particulièrement attractifs en biosynthèse car ce sont des précurseurs des énolates obtenus après déprotonation facile dans des conditions douces [1–4]. Sans surprise, ils ont rapidement suscité l'intérêt de plusieurs chercheurs pour leur nature nucléophile, et ils sont actuellement des substances de choix dans de nombreuses procédures de synthèse pour la production de plusieurs produits pharmaceutiques, de chimie fine, d'arômes et de parfums. Parmi ces procédures, l'addition de Michael est d'une grande importance dans la synthèse organique car elle permet la création de liaisons carbone-carbone, ou carbone-hétéroatomes [5-9].

La majorité des travaux récents sur l'addition de Michael (cas de 1,3-dicarbonyles), se focalise sur le domaine de la catalyse afin de créer des nouvelles stratégies catalytiques et passionnantes et d'obtenir des rendements et une sélectivité de produits intéressante. Parmi les catalyseurs les plus utilisés il y a des enzymes [10–12], bases Brønsted [13, 14], les acides [15-17] et les métaux supportés [18-21].

Dans nos travaux publiés précédemment, nous avons montré que l'utilisation de silice mésoporeuse fonctionnalisée par des amines comme catalyseur basique via l'addition de Michael à donner des résultats intéressants. Les catalyseurs ont une activité très élevée via l'addition de Michael avec un temps de réaction ne dépassant pas 15 min, le rendement de produit de Michael étaient supérieurs à 90 % lors de l'utilisation du traitement par micro-ondes [13]. Cependant, ce type de modification entraîne une diminution de la surface spécifique, ce type de catalyseur a également montré une faible stabilité pendant le processus de réutilisation en raison de la dégradation des fragments amine lors de l'utilisation du traitement par micro-ondes et également en raison du traitement par solvant.

Nous avons également montré que la silice mésoporeuse fonctionnalisée par des amines et modifiée par le cuivre en tant que catalyseurs acides ont montré d'excellents résultats via la réaction aza-Michael [21]. Il a été constaté que la surface spécifique joue un rôle très important pour la diffusion des réactifs.

Le meilleur catalyseur qui a donné d'excellents résultats été le matériau modifié uniquement par le cuivre sans fonctionnalisation aux amines mais il a montré une mauvaise stabilité lors de sa réutilisation en raison de la lixiviation du cuivre dans le milieu réactionnel. Dans le même contexte, nous avons donc proposé de rechercher un nouveau catalyseur solide pour l'addition de Michael de dérivés  $\beta$ -dicarboxylés avec des conditions de réaction simples et rapides.

En raison de leur plus grande stabilité et de leur forte acidité, les zéolithes ont été classées parmi les matériaux les plus efficaces dans plusieurs domaines tels que la catalyse [22-28], l'adsorption et l'échange de cations [29-33]. Les applications dédiées aux zéolithes dépendent fortement de leur composition, de leur type de structure (taille et forme des pores) et divers autres propriétés (hydrophobie, nature des cations de compensation, etc.) [34]. Par conséquent, depuis la première synthèse de zéolithe, la recherche de nouvelles structures a toujours été extrêmement souhaitée afin d'élargir le champ d'applications des zéolithes à l'échelle industrielle. En particulier, un grand nombre d'applications des zéolithes dépendent de la taille de leurs pores.

Plusieurs tentatives ont été proposées pour élargir le champ d'application de la zéolithe. Parmi les méthodes étudiées, il y a la dessilication/désalumination [35, 36] et l'introduction de mésopores dans les zéolithes, soit directement lors de la synthèse ou par des traitements post-synthèse en utilisant des méthodes constructives [35-38].

Notre attention s'est portée sur la zéolithe Y qui peut être utilisée comme un bon candidat pour catalyser la réaction d'addition de Michael [39-41]. La zéolithe Y peut être visualisée sous forme d'unités octaédriques de 24 tétraèdres (cages de sodalite), réunis par des prismes hexagonaux (doubles 6 anneaux). Les petites cavités d'un diamètre de 6,6 Å communiquent avec les grandes cavités par ouverture hexagonale de 2,2 Å, cette série de cavités constitue un réseau tridimensionnel. Ce matériau microporeux est très polyvalent qui correspond à la famille FAUJASITE (FAU), il se caractérise par une forte acidité et une structure poreuse 3D de 7,4 Å, ce qui en fait un très bon catalyseur acide/basique [39-47].

Dans ce chapitre, une série de matériaux à base de la zéolithe Y ont été utilisés comme catalyseurs acides pour l'addition de Michael de dérivés 1,3-dicarboxylés. L'objectif principal de ce travail est la préparation et la modification de la zéolithe Y par différentes méthodes. Les matériaux résultants ont été testés comme des catalyseurs pour la réaction d'addition de Michael de dérivés 1,3-dicarboxylés et de cétones ou aldéhydes,  $\beta$ -insaturés. Plusieurs paramètres qui peuvent influencer la réaction ont été étudiés et discutés en termes d'efficacité et de stabilité des catalyseurs.

## IV. Résultats et discussion

### IV.1. Propriétés structurales

Les diffractogrammes DRX de différents matériaux synthétisés par différentes méthodes sont illustrés dans la Figure IV. 1.

Tous les spectres de DRX montrent que les matériaux présentent des structures ordonnées. On constate que tous les pics de diffraction caractéristiques de la zéolithe Y sont présents sans aucune impureté [43].

Cela prouve que ce solide est pur et bien cristallisé, sans aucune autre phase amorphe ou cristalline. On observe également que l'intensité maximale diminue au cours du traitement, ce qui confirme une diminution de l'ordre structural du réseau de zéolithe Y.

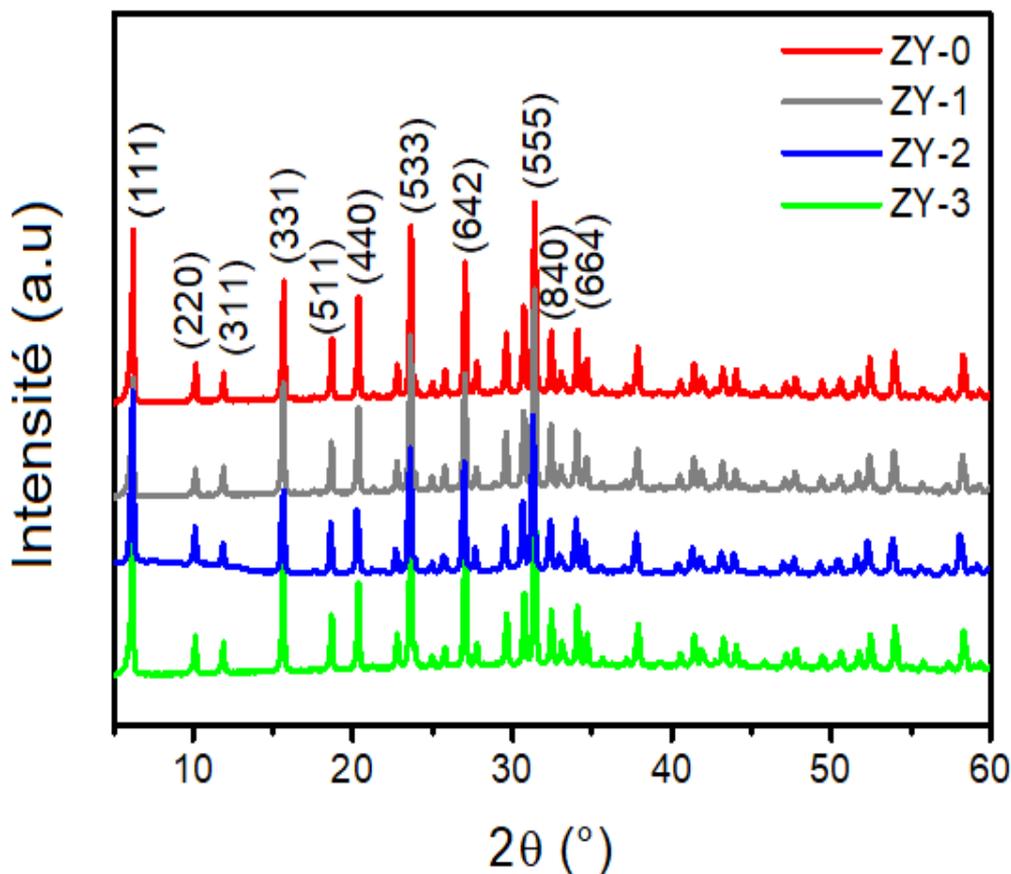


Figure IV.1 : Diffractogrammes DRX de différents matériaux.

## IV.2. Étude par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Comme le montre la Figure IV.2, les spectres FTIR ont été obtenus dans la région de 500- 4000  $\text{cm}^{-1}$  pour caractériser les groupements fonctionnels de la zéolithe Y.

La bande à 3500  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux groupes hydroxyle Si–OH, Si–OH–Al et –OH. La bande à 1000  $\text{cm}^{-1}$  représente les vibrations d'étirement asymétriques et symétriques Si–O, SiO–Al, Al–OH correspondant à la structure interne  $\text{TO}_4$  (T = Si, Al), tandis que les bandes à 1162 et 800  $\text{cm}^{-1}$  représentent les vibrations d'étirement asymétriques et symétriques de la structure externe  $\text{TO}_4$  (T = Si, Al), respectivement [48].

La bande à 1394  $\text{cm}^{-1}$  est assignée au lien externe à double anneau associé à la structure Faujasite. La bande à 600  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux modes de vibrations T–O de la structure tétraédrique  $\text{TO}_4$  (T = Si, Al).

Toutes les bandes caractéristiques des échantillons de ZY-1 et de ZY-2 sont faibles comparées aux autres matériaux, ce qui suggère une diminution de la cristallinité, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par l'analyse DRX.

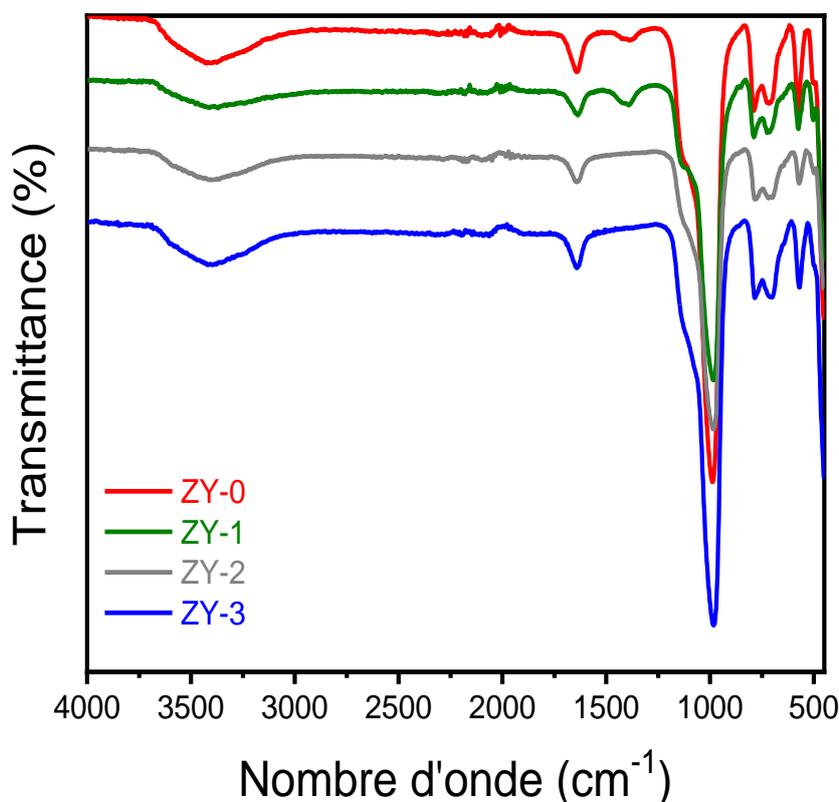


Figure IV.2 : Spectres FTIR de la zéolithe Y et de ses matériaux modifiés.

### IV.3. Propriétés texturales

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote de différents matériaux présentent des isothermes de type IV avec des boucles d'hystérésis H-IV, indiquant l'existence de mésopores.

En particulier, les isothermes des matériaux ZY-1 et de ZY-2 montrent une augmentation à la pression relative  $P/P_0$  de 0.85–1 par rapport au ZY-3 (voir Figure IV.4). Par conséquent, le tableau 1 montre que le matériau ZY-3 a un volume microporeux de  $0.306 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Tandis que pour le matériau ZY-1, une légère diminution du volume des pores a été observée due à l'effet d'agressivité du traitement par NaOH ( $0,287 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

L'isotherme d'adsorption-désorption de matériau ZY-1 montre la formation de pores de tailles différentes, probablement due à l'extraction de la silice dans le cadre de la zéolithe Y.

Il a été montré dans plusieurs études que les pores plus larges jouent un rôle important dans la diffusion des réactifs et des produits [49-51].

De plus, dans ce travail on peut voir que la zéolithe Y a une surface plus grande par rapport au matériau modifiés (voir tableau IV.1), cette diminution progressive étant fortement liée à la nature du traitement utilisé pour chaque matériau.

Après les différents traitements, il a été observé que le matériau ZY-1 présente une diminution légère du volume des pores due à l'agressivité du traitement par NaOH ( $0.287 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

L'isotherme d'adsorption-désorption de matériau ZY-1 montre la formation de pores de tailles différentes, probablement due à l'extraction de silice dans la charpente de la zéolithe Y.

La mésoporosité a été obtenue principalement en raison de la désilication ou de la désalumination. Il ressort du tableau IV.1 que les différents traitements effectués sur la zéolithe Y ont conduit à une modification du rapport Si/Al principalement due à la désilication ou à la désalumination de la zéolithe Y. Cependant, le matériau traité avec l'acide chlorhydrique (ZY-2) présentait la plus faible teneur en aluminium.

Alors que le matériau traité avec la base l'hydroxyde de sodium présentait une légère modification par rapport la zéolithe Y non modifiée en raison de la teneur élevée en aluminium, ce qui désavantageait le processus de désilication [52].

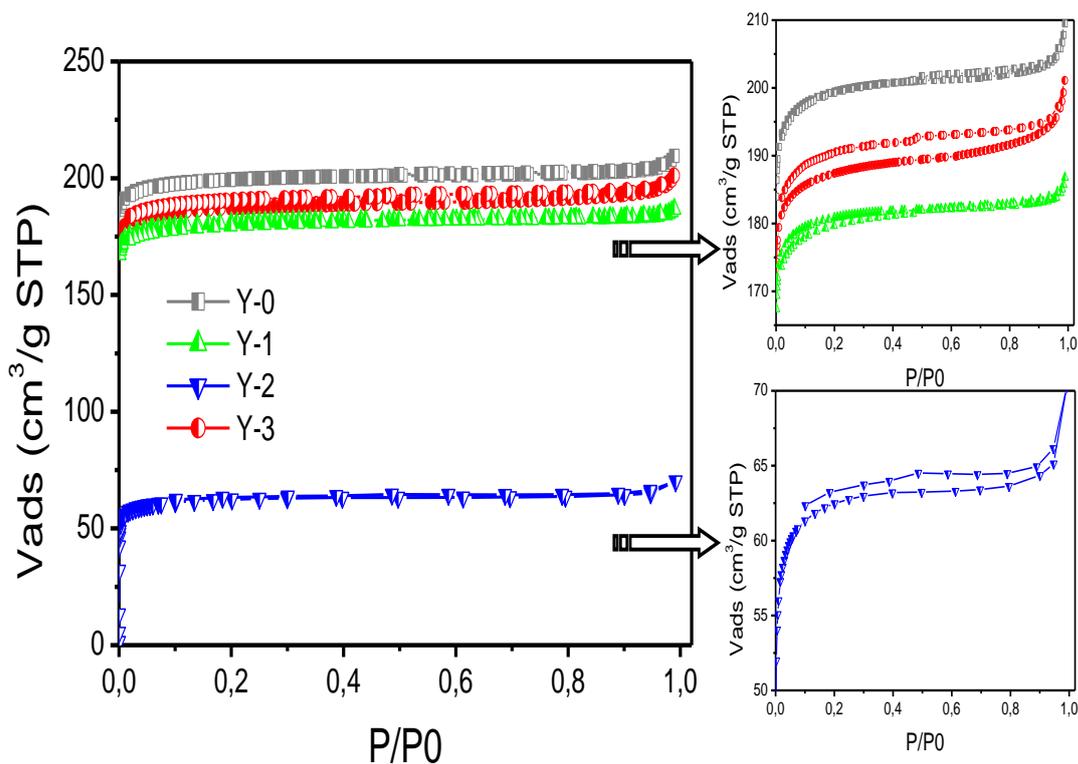


Figure IV.3 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K de la zéolithe Y et ses matériaux modifiés.

Tableau IV.1 : Propriétés texturales de la zéolithe Y et de ses matériaux modifiés.

Echantillon	Si/Al <sup>a</sup> Rapport molaire	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	S <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>poreux</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Diamètre de pores (Å)
ZY-0	3.88	829	13	0.320	15
ZY-1	3.79	753	9	0.287	15-20
ZY-2	6.63	204	11	0.100	15-30
ZY-3	3.97	776	16	0.306	15-25

Le rapport molaire Si/Al calculé par analyse FRX.

#### IV.4. Analyse des charges de surface

Le potentiel zêta est un indicateur efficace pour déterminer les interactions possibles entre la surface du matériau et les réactifs.

Les mesures du potentiel zêta permettent donc de prédire la charge des matériaux en fonction du pH du milieu.

La Figure IV.5 montre les courbes de potentiel zêta en fonction du pH. Dans tous les cas, la zéolithe Y et ses matériaux modifiés présentaient une surface chargée négativement.

D'après ces résultats, la zéolithe Y (ZY-0) présentait la surface la plus négative, probablement lié à la teneur plus élevée en aluminium. Cependant, les matériaux ZY-1, ZY-2 et ZY-3 ont montré un potentiel compris entre 10 et 30 mV, ce qui est différent par rapport au matériau non modifié (24-35 mV).

Ce comportement est probablement dû à la diminution de la teneur en aluminium après les traitements effectués.

Ce résultat est d'une grande importance car démontrent que toute modification du pH au cours du processus catalytique peut entraîner des modifications des voies de réaction.

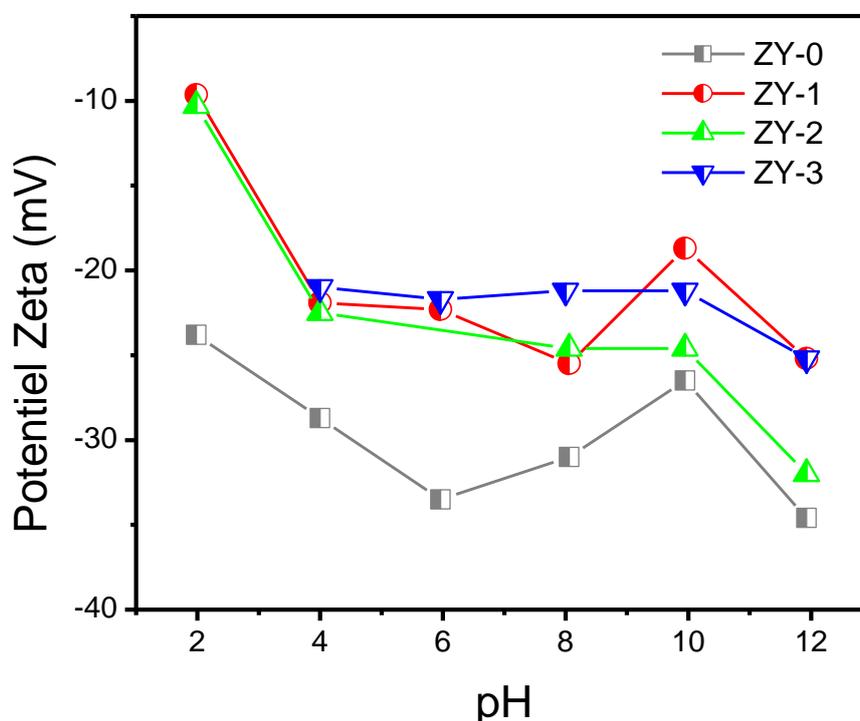


Figure IV.4 : Potentiel zêta de la zéolithe Y et de ses matériaux modifiés.

## IV.5 Addition de Michael

### IV.5.1. Effet de la masse et de la nature du catalyseur

La nature du catalyseur joue un rôle très important dans la réaction, il est donc très important d'étudier ce paramètre.

Nos études sur l'optimisation des conditions de fonctionnement ont débuté avec la réalisation de la réaction d'addition de Michael en présence de différentes quantités de catalyseurs.

Ces tests ont été effectués sur une réaction typique mettant en jeu du 2-oxo cyclopentane carboxylate de méthyle et de la méthylvinylcétone dans le THF comme solvant. Les résultats sont résumés dans le tableau IV.2.

Quels que soient le type de catalyseur et la quantité utilisée, la zéolithe Y et ses formes modifiées catalysent très bien la réaction, conduisant aux adduits de Michael avec des rendements modérés à bons.

Les entrées 1, 4 et 7 indiquent que les zéolithes ZY-0, ZY-1 et ZY-2 à 50 mg conduisent à la formation du produit d'addition Michael avec des rendements moyens après 30 h à température ambiante.

Dans les mêmes conditions opératoires, l'utilisation de 100 mg de ZY-0 a permis la formation d'adduit de Michael, avec un rendement de 87% après 24 heures.

En comparaison, dans les mêmes conditions, la réaction avec les matériaux désilicatées et désaluminées (cas de ZY-1 et ZY-2) était moins efficace que la zéolithe mère ZY-0, car les adduits de Michael sont formés avec des rendements de 70% et 67% respectivement. (Entrées 5 et 8, tableau IV.2).

Par la suite, on espérait réduire le temps de réaction et augmenter le rendement en augmentant la quantité de catalyseur à 200 mg, mais le temps de réaction reste invariable et de légères variations sont observées sur les rendements (entrées 3, 6 et 9, tableau IV.2).

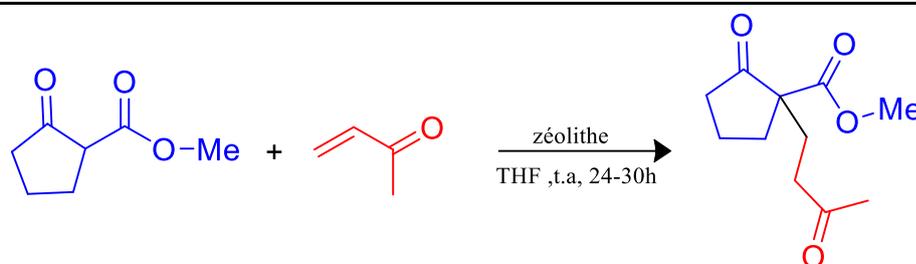
Nous notons que le matériau ZY-3 ne conduit pas à un rendement intéressant par rapport aux autres catalyseurs (résultats non fournis). Ceci est probablement dû à la désactivation du site après l'ajout de TEOS lors de la préparation de ce catalyseur.

Dans tous les cas, le matériau parent ZY-0 donne les meilleurs résultats en termes de rendements. Ceci est fortement lié à sa plus grande surface par rapport aux autres catalyseurs. Sur la base de mesures d'adsorption-désorption d'azote, les traitements utilisés dans cette étude ont entraîné une diminution significative de la surface et influencé directement sur leur comportement catalytique.

Cette performance de ce catalyseur peut également être attribuée à sa surface chargée négativement qui peut réagir facilement avec les groupes carbonyle.

Il ressort de cette étude que l'utilisation de 100 mg de zéolithe est suffisante pour favoriser l'addition de Michael. Il était donc très pratique d'étudier l'effet du chauffage sur le temps de réaction et les rendements en produit.

**Tableau IV. 2 :** Effet de la masse et de la nature du catalyseur sur l'addition de Michael.



Entrée	Quantité de catalyseur	Conditions réactionnelles	Rendement <sup>b</sup>
1	50 mg ZY	0.5ml THF, 30h	60%
2	100 mg ZY	0.5ml THF, 24h	87%
3	200 mg ZY	0.5ml THF, 24h	89%
4	50 mg ZY-Si	0.5ml THF, 30h	53%
5	100 mg ZY-Si	0.5ml THF, 24h	70%
6	200 mg ZY-Si	0.5ml THF, 24h	69%
7	50 mg ZY-Al	0.5ml THF, 30h	52%
8	100 mg ZY-Al	0.5ml THF, 24h	67%
9	200 mg ZY-Al	0.5ml THF, 24h	68%

1 éq de 1,3-dicarbonyl/2 éq de l'accepteur de Michael.

<sup>a</sup> 150 mg de ZY pour 1 mmol de 1,3-dicarbonylé.

<sup>b</sup> Rendements calculés après purification par chromatographie sur gel de silice.

### IV.5.2. Effet de la température

Les tests ont été réalisés entre les réactifs 2-oxo cyclopentanes carboxylate de méthyle et de la méthylvinylcétone dans THF sous reflux ou sous irradiation par micro-ondes.

Les résultats sont résumés dans le tableau IV.3. Les résultats montrent clairement que les réactions sont plus rapides par chauffage.

Quelle que soit la zéolithe utilisée, l'adduit de Michael se forme au bout de 3 heures à 4 heures.

Nous avons pensé à combiner l'effet catalytique des zéolithes et l'effet bénéfique des micro-ondes sur la réaction d'addition de Michael de dérivés de 1,3-dicarbonyle.

Les réactions effectuées sous irradiation par micro-ondes sont très efficaces et peuvent considérablement accélérer la formation du produit d'addition (entrées 2, 4 et 6). Ainsi que le temps de réaction a été significativement diminué (60-30 min).

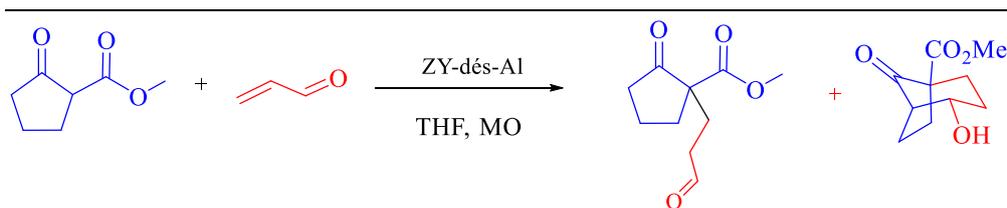
Dans le cas de la zéolithe ZY-0, le produit a été obtenu avec un excellent rendement de 98% après 30 min d'agitation et sous irradiations micro-ondes.

Par contre, pour la réaction avec le catalyseur ZY-1 et dans les mêmes conditions réactionnelles, la formation du produit d'addition de Michael était plus rapide mais les rendements restaient presque invariables (entrée 4).

L'utilisation du catalyseur ZY-2 (entrée 6) sous irradiation aux micro-ondes a conduit à la formation d'un mélange de produit d'addition de Michael du cétoester sur la méthylvinylcétone et d'un produit bicyclique en quantité faible.

Avec ces résultats surprenants, il a été envisagé de réaliser dans les mêmes conditions opératoires la réaction entre le 2-oxo cyclopentane carboxylate de méthyle et l'acroléine.

Après une heure de réaction, le mélange a été obtenu. Ces composés bicycliques ont été obtenus selon une séquence domino d'addition de Michael et une aldolisation intramoléculaire.

**Tableau IV.3** : Effet de la température sur l'addition de Michael.

Entrée	Quantité de catalyseur	Conditions réactionnelles	Rendement <sup>b</sup>
1	100 mg ZY	1mL THF, Reflux 100 °C 3h	88%
2	100 mg ZY	0.5mL THF, MO 100°C 30 min	Rdt: 98%
3	100 mg ZY-Si	1mL THF, Reflux 100°C 5h	72%
4	100 mg ZY-Si	1h M.O	76%
5	100 mg ZY-Al	1mL THF, Reflux 100°C 5h	68%
6	100 mg ZY-Al	1h M.O	L'adduit + bicyclic

### IV.5.3. Effet du solvant

Des tests de solvant ont été réalisés en présence de zéolithe ZY-0, en utilisant du 2-oxocyclopentane carboxylate de méthyle et de la méthylvinylcétone afin d'obtenir les adduits de Michael.

L'utilisation de toluène ou de dichlorométhane a donné les adduits correspondants avec de bons rendements (entrées 1 et 2, tableau IV.4), alors que le méthanol a conduit la formation d'un mélange de produits non identifiants (entrée 3, tableau IV.4).

Nous avons également effectué l'addition de Michael sous irradiation par micro-ondes en milieu sec, mais le produit d'addition s'est formé avec un rendement de 70% (entrée 4).

Il s'est avéré qu'il était nécessaire de ne mettre qu'une petite quantité de THF (0.5 mL) pour bien agiter aux micro-ondes et former le produit d'addition avec un rendement supérieur à 90% (Entrée 4, tableau 4).

Les conditions maintenant optimisées ont ensuite été généralisées.

**Tableau IV. 4 :** Effet du solvant sur l'addition de Michael.

Entrée	Solvant	Conditions réactionnelles	Rendement <sup>b</sup>
1	0.5mL Toluène	1h, M.O, 120 °C	70%
2	0.5mL CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1h, M.O, 80 °C	65%
3	0.5mL Me-OH	1h, M.O, 100 °C	Spectre complexe
4	0.5mL THF	30 min, M.O, 100 °C	98%
5	Sans solvant	30min, M.O, 80 °C	70%

#### IV.6 .Généralisation de la méthode

Afin de généraliser cette addition de Michael en milieu hétérogène, la réaction a été étudiée entre différents dérivés de 1,3-dicarbonyle et différents accepteurs.

Toutes les réactions ont été effectuées en présence de 2 eq de l'accepteur en présence de 100 mg de ZY-0 dans le THF sous micro-ondes.

##### IV.6.1. Cas de méthyl vinyl cétone

Tous les adduits de Michael préparés ont été obtenus avec des rendements bons à excellents dans l'intervalle de temps compris entre 30 min et 1 heure.

L'utilisation de carboxylate de méthyle-2-oxocyclopentane et de méthylvinylcétone conduit à la formation du produit correspondant avec des rendements élevés (entrée 1, tableau IV.5).

Dans les mêmes conditions réactionnelles, la méthylvinylcétone réagit avec la 2-acétylcyclopentan-1-one (Entrée 2, tableau 5) pour donner le produit souhaité avec un bon rendement de 94%.

La condensation du 2-oxo-cyclohexane carboxylate d'éthyle avec la méthylvinylcétone a permis d'isoler le produit attendu avec un rendement de 71% après 1 heure de réaction, (Entrée 3, tableau IV. 5).

Les  $\beta$ -cétamides ont également été testés, l'utilisation de N-méthyl-N- (2-méthylallyl) -2-oxocyclopentane-1-carboxamide dans la réaction de Michael n'a pas permis d'accéder au composé souhaité, seuls les composés de départ ont été récupérés à la fin de la réaction (entrée 4, tableau IV. 5).

**Tableau IV.5 :** Variation de l'accepteur Michael de la méthylvinylcétone.

Entrée	1,3-dicarbonyl	Durée	Produit	Rendement %
1		30 min		98%
2		45 min		94%
3		1h		71%
4		1h	Produit de départ	//

#### IV.6.2. Cas de l'acroléine

L'acroléine était hautement réactive avec l'addition de Michael en présence de zéolithe ZY-0.

L'utilisation du 2-oxocyclopentane carboxylate de méthyle, du 2-acétylcyclopentane-1-one ou du 2-oxoéthyle cyclohexane carboxylate en présence d'acroléine dans les mêmes conditions permet une conversion totale de ce dernier en adduits correspondants (entrées 1, 2 et 3).

Le N-méthyl-N-(2-méthylallyl)-2-oxocyclopentane-1-carboxamide s'est révélé non réactif avec l'acroléine. Après 1 heure de réaction, seuls les réactifs de départ sont isolés (entrée 4).

**Tableau IV.6 :** Variation de l'accepteur Michael de l'acroléine.

Entrée	1,3-dicarbonyl	Durée	Produit	Rendement %
1		15 min		100
2		30 min		100
3		45 min		100
4		1h	Produit de départ	//

## IV.6.3. Autres accepteurs

La réaction avec le propiolate d'éthyle donne le composé attendu avec 70% de rendement obtenu (Entrée 1, tableau IV.7).

Lors de l'utilisation de nitrostyrène, la conversion du  $\beta$ -cétoester en produit souhaité a eu lieu après 45 minutes (entrée 2, tableau IV.7).

La même réaction a été effectuée avec l'acrylate de méthyle et l'acrylonitrile, mais ce dernier n'a montré aucune réactivité avec le 2-oxocyclopentane carboxylate d'éthyle en présence de zéolithe ZY-0 (entrées 3 et 4, tableau IV.7).

**Tableau IV.7 :** Variation du cas d'accepteur de Michael.

Entrée	Accepteur	Durée	Produit	Rendement %
1		1h		70% <sup>a</sup>
2		45 min		100% <sup>b</sup>
3		1h	Produit de départ	//
4		1h	Produit de départ	//

<sup>a</sup> Rendements calculés après purification par chromatographie sur gel de silice.

<sup>b</sup> Rendements déterminés après simple filtration du catalyseur et évaporation du solvant.

### IV.7. Réutilisation

Pour la suite de notre travail, un test de réutilisation du catalyseur a donc été effectué sur une réaction impliquant du 2-oxocyclopentane-1-carboxylate de méthyle et de l'acroléine.

La zéolithe ZY-0 a été isolée de chaque expérience par simple filtration et rinçage au THF.

Il résulte de cette étude que la zéolithe ZY-0 peut être réutilisée six fois sans perte d'efficacité, la pureté du produit final étant supérieure à 70% au cours de ces six recyclages.

Cependant, il a été montré que le temps de réaction augmentait à partir de la troisième réutilisation du catalyseur pour obtenir une meilleure conversion de l'ester.

Au-delà de la cinquième réutilisation, le rendement commence à diminuer, ce qui reflète le blocage des pores de la zéolithe par le produit et les réactifs de départ, mais les rendements isolés sont encore plus élevés.

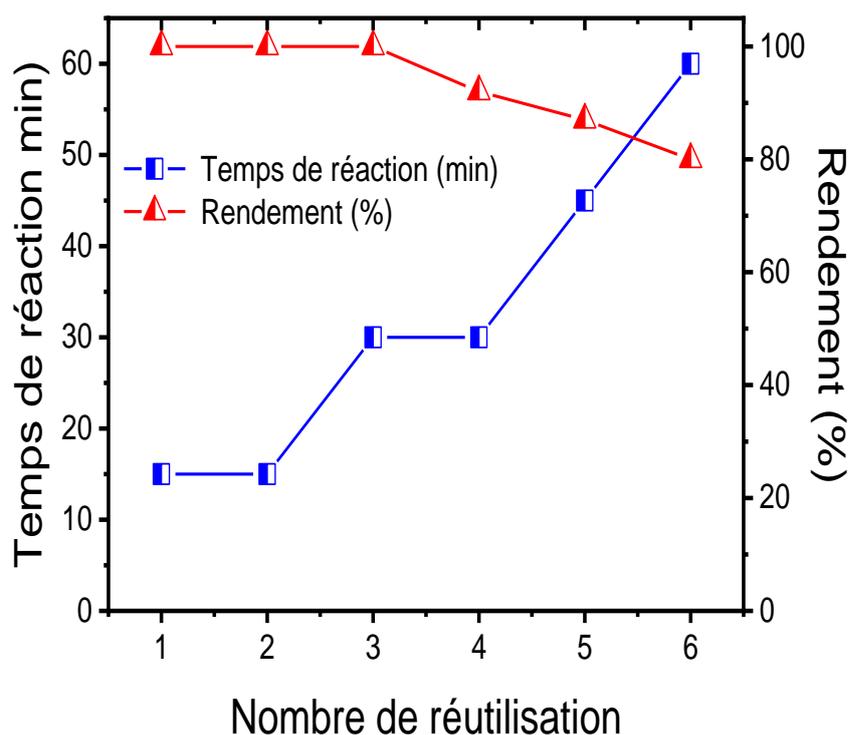


Figure IV.5 : Réutilisation de la zéolithe ZY0.

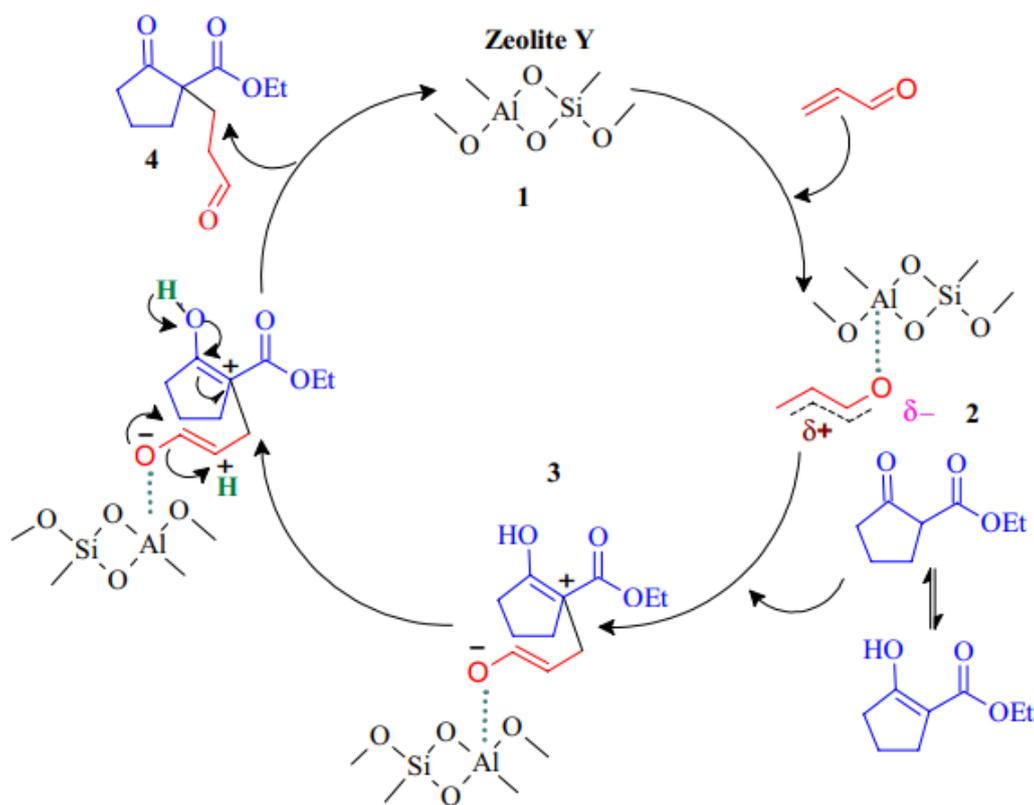
### IV.8 .Mécanisme proposé

Pour expliquer les résultats obtenus, et par analogie avec les travaux précédents [53,54], nous proposons le mécanisme suivant (voir Figure IV.6).

Pour notre cas, on suppose que la zéolithe Y catalyse l'addition de Michael d'acroléine à  $\beta$ -cétoester par leurs sites acides de Lewis.

Le cycle catalytique peut être divisé en plusieurs étapes. Dans la première étape, la zéolithe sera coordonnée à l'atome d'oxygène de l'acroléine (intermédiaire 2).

Cet intermédiaire sera ensuite attaqué par le  $\beta$ -cétoester sous sa forme énolique (intermédiaire 3), qui lors d'une réorganisation électronique ultérieure suivie d'un transfert H de la forme énolique au carbone en position  $\alpha$  de l'atome d'oxygène de l'acroléine pour donner l'adduit de Michael (4), et en libérant le catalyseur ZY-0.



**Figure IV.6 :** Mécanisme d'addition de Michael d'acroléine au  $\beta$ -cétoester en utilisant la zéolithe Y comme catalyseur acide de Lewis.

### Conclusion

La zéolithe Y a été préparée par voie hydrothermale sans tensioactif, qui a ensuite été modifiée par divers procédés.

Les résultats ont montré que les différents traitements produisaient une diminution de la cristallinité et des propriétés texturales en raison de l'agressivité du traitement.

L'application catalytique des matériaux obtenus à l'addition de Michael a donné des résultats intéressants. En particulier, le matériau parent (zéolithe Y) présentait les résultats les plus importants en raison de sa plus grande surface.

La zéolithe désaluminée présentait un comportement catalytique différent de celui des autres matériaux dans lesquels un mélange de produits d'addition et de produits bicycliques était obtenu.

Les réactions d'addition de dominos et l'aldolisation intramoléculaire de Michael sont les séquences permettant d'obtenir les composés bicycliques.

La zéolithe Y a été testée pendant plusieurs cycles sans perte d'activité, confirmant sa stabilité. Enfin, une nouvelle méthode de préparation des adduits de Michael dans des temps de réaction courts a été développée.

### Références bibliographiques

- [1] Bonne, D., Coquerel, Y., Constantieux, T., & Rodriguez, J. (2010). 1, 3-Dicarbonyl compounds in stereoselective domino and multicomponent reactions. *Tetrahedron: Asymmetry*, 21(9-10), 1085-1109.
- [2] Chassaing, S., Specklin, S., Weibel, J. M., & Pale, P. (2012). Vinyl triflates derived from 1, 3-dicarbonyl compounds and analogs: access and applications to organic synthesis. *Tetrahedron*, 68(36), 7245-7273.
- [3] Simon, C., Constantieux, T., & Rodriguez, J. (2004). Utilisation of 1, 3-dicarbonyl derivatives in multicomponent reactions. *European Journal of Organic Chemistry*, 2004(24), 4957-4980.
- [4] Simon, C., Peyronel, J. F., & Rodriguez, J. (2001). A new multicomponent domino reaction of 1, 3-dicarbonyl compounds: One-pot access to polycyclic N/O-, N/S-, and N/N-aminals. *Organic letters*, 3(14), 2145-2148.
- [5] P. Permutter, (1992). *Conjugate Addition Reactions in Organic Synthesis* (Pergamon, Oxford).
- [6] Rulev, A. Y. (2011). Aza-Michael reaction: achievements and prospects. *Russian Chemical Reviews*, 80(3), 197.
- [7] Nising, C. F., & Braese, S. (2012). Recent developments in the field of oxa-Michael reactions. *Chemical Society Reviews*, 41(3), 988-999.
- [8] Enders, D., Luetgen, K., & Narine, A. A. (2007). Asymmetric sulfa-Michael additions. *Synthesis*, 2007(07), 959-980.
- [9] Enders, D., Saint-Dizier, A., Lannou, M. I., & Lenzen, A. (2006). The Phospha-Michael addition in organic synthesis. *European journal of organic chemistry*, 2006(1), 29-49.
- [10] Zhang, Y., Zhao, Y., Gao, X., Jiang, W., Li, Z., Yao, Q., ... & Liu, J. (2019). Kinetic model of the enzymatic Michael addition for synthesis of mitomycin analogs catalyzed by immobilized lipase from *T. laibacchii*. *Molecular Catalysis*, 466, 146-156.
- [11] Wang, J. L., Xu, J. M., Wu, Q., Lv, D. S., & Lin, X. F. (2009). Promiscuous enzyme-catalyzed regioselective Michael addition of purine derivatives to  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated carbonyl compounds in organic solvent. *Tetrahedron*, 65(12), 2531-2536.
- [12] Zhang, X. D., Song, J., Gao, N., Guan, Z., & He, Y. H. (2016). One-pot synthesis of nitrocyclopropane:  $\alpha$ -Amylase-catalyzed Michael addition initiated ring-closure sequence reactions. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 134, 1-8.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [13] Hakiki, A., Boukoussa, B., Zahmani, H. H., Hamacha, R., Abdelkader, N. E. H. H., Bekkar, F., ... & Azzouz, A. (2018). Synthesis and characterization of mesoporous silica SBA-15 functionalized by mono-, di-, and tri-amine and its catalytic behavior towards Michael addition. *Materials Chemistry and Physics*, 212, 415-425.
- [14] Candu, N., Man, I., Simion, A., Cojocar, B., Coman, S. M., Bucur, C., ... & Parvulescu, V. I. (2019). Nitrogen-doped graphene as metal free basic catalyst for coupling reactions. *Journal of Catalysis*, 376, 238-247.
- [15] Wang, N., Cai, S., Zhou, C., Lu, P., & Wang, Y. (2013). One-pot synthesis of 2-aryl-3-alkoxycarbonyl chromones through a cascade Lewis acid-catalyzed aldehyde olefination/oxa-Michael addition/oxidation. *Tetrahedron*, 69(2), 647-652.
- [16] Irgashev, R. A., Karmatsky, A. A., Rusinov, G. L., & Charushin, V. N. (2014). Synthesis of 4-(thien-2-yl)-substituted coumarins through Lewis acid catalyzed Michael addition of thiophenes to 3-benzoylcoumarins followed by oxidation. *Tetrahedron Letters*, 55(26), 3603-3606.
- [17] Du, X. J., Wang, Z. P., Hou, Y. L., Zhang, C., Li, Z. M., & Zhao, W. G. (2014). Solvent-free Brønsted acid-catalyzed Michael addition of nitrogen-and carbon-containing nucleophiles by ultrasound activation. *Tetrahedron Letters*, 55(5), 1002-1005.
- [18] Jebari, M., Bouazizi, N., Bargougui, R., Rezgui, F., Maddaluno, J., Le Derf, F., ... & Legros, J. (2018). Michael addition of 1, 3-dicarbonyl compounds catalyzed by iron oxide nanoparticles. *Tetrahedron Letters*, 59(45), 4044-4046.
- [19] Ye, R., Faucher, F. F., & Somorjai, G. A. (2018). Supported iron catalysts for Michael addition reactions. *Molecular Catalysis*, 447, 65-71.
- [20] Beyki, M. H., & Ghasemi, M. H. (2018). Quaternized  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@ cellulose ionomer: an efficient recyclable catalyst for Michael-type addition reaction. *International journal of biological macromolecules*, 113, 711-718.
- [21] Hakiki, A., Kerbadou, R. M., Boukoussa, B., Habib Zahmani, H., Launay, F., Pailleret, A., Pillier, F., Hacini, S., Bengueddach, A., Hamacha, R. (2019). *J. Inorg. Organom. Polym. Mater.* 29, 1773–1784.
- [22] Wang, L., Xu, S., He, S., & Xiao, F. S. (2018). Rational construction of metal nanoparticles fixed in zeolite crystals as highly efficient heterogeneous catalysts. *Nano Today*, 20, 74-83.
- [23] Lima, C. G., Moreira, N. M., Paixao, M. W., & Correa, A. G. (2019). Heterogeneous green catalysis: Application of zeolites on multicomponent reactions. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 15, 7-12.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [24] Hakiki, A., Boukoussa, B., Kibou, Z., Terrab, I., Ghomari, K., Choukchou-Braham, N., ... & Azzouz, A. (2018). Correlation of hydrophilic character and surface basicity of exchanged omega-catalyzed MCR process. *Thermochimica Acta*, 662, 108-115.
- [25] Kessouri, A., Boukoussa, B., Bengueddach, A., & Hamacha, R. (2018). Synthesis of iron-MFI zeolite and its photocatalytic application for hydroxylation of phenol. *Research on Chemical Intermediates*, 44(4), 2475-2487.
- [26] Bellatreche, S., Hasnaoui, A., Boukoussa, B., García-Aguilar, J., Berenguer-Murcia, Á., Cazorla-Amoros, D., & Bengueddach, A. (2016). Structural and textural features of TiO<sub>2</sub>/SAPO-34 nanocomposite prepared by the sol-gel method. *Research on Chemical Intermediates*, 42(12), 8039-8053.
- [27] Boukoussa, B., Sebih, F., Hamacha, R., Bellahouel, S., Derdour, A., & Bengueddach, A. (2015). Regioselective acylation of methyl- $\alpha$ -d-glucopyranoside with different acylating agents catalysed by micro/mesoporous materials. *Research on Chemical Intermediates*, 41(4), 2221-2233.
- [28] Boukoussa, B., Aouad, N., Hamacha, R., & Bengueddach, A. (2015). Key factor affecting the structural and textural properties of ZSM-5/MCM-41 composite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 78, 78-83.
- [29] Mekki, A., & Boukoussa, B. (2019). Structural, textural and toluene adsorption properties of microporous-mesoporous zeolite omega synthesized by different methods. *Journal of Materials Science*, 54(11), 8096-8107.
- [30] Djeflal, N., Benbouzid, M., Boukoussa, B., Sekkiou, H., & Bengueddach, A. (2017). CO<sub>2</sub> adsorption properties of ion-exchanged zeolite Y prepared from natural clays. *Materials Research Express*, 4(3), 035504.
- [31] Townsend, R. P., & Coker, E. N. (2001). Ion exchange in zeolites. In *Studies in surface science and catalysis* (Vol. 137, pp. 467-524). Elsevier.
- [32] Figueiredo, H., & Quintelas, C. (2014). Tailored zeolites for the removal of metal oxyanions: Overcoming intrinsic limitations of zeolites. *Journal of hazardous materials*, 274, 287-299.
- [33] Jiang, N., Shang, R., Heijman, S. G., & Rietveld, L. C. (2018). High-silica zeolites for adsorption of organic micro-pollutants in water treatment: A review. *Water research*, 144, 145-161.
- [34] Li, Y., Li, L., & Yu, J. (2017). Applications of zeolites in sustainable chemistry. *Chem*, 3(6), 928-949.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [35] Silaghi, M. C., Chizallet, C., & Raybaud, P. (2014). Challenges on molecular aspects of dealumination and desilication of zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 191, 82-96.
- [36] Feliczak-Guzik, A. (2018). Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 259, 33-45.
- [37] Perego, C., & Millini, R. (2013). Porous materials in catalysis: challenges for mesoporous materials. *Chemical Society Reviews*, 42(9), 3956-3976.
- [38] Ivanova, I. I., & Knyazeva, E. E. (2013). Micro–mesoporous materials obtained by zeolite recrystallization: synthesis, characterization and catalytic applications. *Chemical Society Reviews*, 42(9), 3671-3688.
- [39] Sreekumar, R., Rugmini, P., & Padmakumar, R. (1997). Zeolite mediated Michael addition of 1, 3-dicarbonyl compounds and thiols. *Tetrahedron letters*, 38(37), 6557-6560.
- [40] Jeganathan, M., Kanagaraj, K., Dhakshinamoorthy, A., & Pitchumani, K. (2014). Michael addition of indoles to  $\beta$ -nitrostyrenes catalyzed by HY zeolite under solvent-free conditions. *Tetrahedron Letters*, 55(13), 2061-2064.
- [41] Kumarraja, M., & Pitchumani, K. (2006). Hetero-Michael addition of benzenethiol to cycloalkenones using cation-exchanged faujasites: simultaneous acid–base bifunctional catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 256(1-2), 138-142.
- [42] Yoon, J. W., Jhung, S. H., Choo, D. H., Lee, S. J., Lee, K. Y., & Chang, J. S. (2008). Oligomerization of isobutene over dealuminated Y zeolite catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 337(1), 73-77.
- [43] Gackowski, M., & Tarach, K. (2018). Kuterasiński Ł., Podobiński J., Jarczewski S., Kuśtrowski P., Datka J. Hierarchical zeolites Y obtained by desilication: Porosity, acidity and catalytic properties. *Microporous Mesoporous Mater*, 263, 282-288.
- [44] Graça, I., Bacariza, M. C., Fernandes, A., & Chadwick, D. (2018). Desilicated NaY zeolites impregnated with magnesium as catalysts for glucose isomerisation into fructose. *Applied Catalysis B: Environmental*, 224, 660-670.
- [45] Li, W., Zheng, J., Luo, Y., & Da, Z. (2016). Effect of hierarchical porosity and phosphorus modification on the catalytic properties of zeolite Y. *Applied Surface Science*, 382, 302-308.
- [46] Zhao, J., Wang, G., Qin, L., Li, H., Chen, Y., & Liu, B. (2016). Synthesis and catalytic cracking performance of mesoporous zeolite Y. *Catalysis Communications*, 73, 98-102.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [47] Feng, A., Yu, Y., Mi, L., Cao, Y., Yu, Y., & Song, L. (2019). Synthesis and characterization of hierarchical Y zeolites using  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  as dealumination agent. *Microporous and Mesoporous Materials*, 280, 211-218.
- [48] Yin, H., Zhou, T., Liu, Y., Chai, Y., & Liu, C. (2012). Synthesis of high-quality nanocrystalline zeolite Y using pseudoboehmite as aluminum source. *Journal of Porous Materials*, 19(3), 277-281.
- [9] Fu, W., Zhang, L., Tang, T., Ke, Q., Wang, S., Hu, J., ... & Xiao, F. S. (2011). Extraordinarily high activity in the hydrodesulfurization of 4, 6-dimethyldibenzothiophene over Pd supported on mesoporous zeolite Y. *Journal of the American Chemical Society*, 133(39), 15346-15349.
- [50] Pérez-Ramírez, J., Christensen, C. H., Egeblad, K., Christensen, C. H., & Groen, J. C. (2008). Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. *Chemical Society Reviews*, 37(11), 2530-2542.
- [51] Li, K., Valla, J., & Garcia-Martinez, J. (2014). Realizing the commercial potential of hierarchical zeolites: new opportunities in catalytic cracking. *ChemCatChem*, 6(1), 46-66.
- [52] Groen, J. C., Jansen, J. C., Moulijn, J. A., & Pérez-Ramírez, J. (2004). Optimal aluminum-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(35), 13062-13065.
- [53] An, L. T., Zou, J. P., Zhang, L. L., & Zhang, Y. (2007). Sulfamic acid-catalyzed Michael addition of indoles and pyrrole to electron-deficient nitroolefins under solvent-free condition. *Tetrahedron Letters*, 48(24), 4297-4300.
- [54] Subramanian, T., Kumarraja, M., & Pitchumani, K. (2012). Al-MCM-41 as a mild and ecofriendly catalyst for Michael addition of indole to  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated ketones. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 363, 115-121.

# **CONCLUSION GENERALE**

### CONCLUSION GENERALE

L'étude des matériaux zéolithiques fait appel à un vaste panel de connaissances. Des notions de synthèse, surface spécifique, stabilité thermique, d'adsorption et de diffusion sont particulièrement nécessaires pour comprendre le comportement catalytique de ces matériaux et permettre ainsi une meilleure utilisation.

Les deux zéolithes ont été préparées par voie hydrothermale dans des conditions bien définie, en présence d'un agent structurant le TMAOH pour la zéolithe oméga et sans agent pour la zéolithe Y.

Dans le but d'améliorer ces propriétés structurales, texturales et catalytiques, les zéolithes sont exposées aux traitements post-synthèse désilication et désalumination pour obtenir les propriétés désirées.

Une fois les matériaux micro/mésoporeux obtenus, une caractérisation approfondie a été réalisée afin de mieux comprendre comment elles pouvaient interagir au cours du différents traitements nous ont menées à plusieurs conclusions.

Les résultats obtenus par la diffraction des rayons X nous a montré que la structure de tous les matériaux a été bien conservée pendant les différents traitements. Pour les deux zéolithes modifiées, une diminution de la cristallinité a été signalée due à l'agressivité du traitement.

La modification de la surface externe de nos matériaux nous a servi à mettre en évidence le rôle primordial et l'influence du différents traitements.

Une nouvelle phase mésoporeuse et plusieurs formes de pores ont été obtenues au cours des différents traitements concernant la zéolithe oméga, une diminution des propriétés structurales ont été remarqué pour la zéolithe Y exposée aux différents traitements du à l'agressivité du traitement.

L'analyse thermique de la zéolithe oméga modifiée nous à montré principalement pour les matériaux ZO4 et ZO5 préparés par traitement hydrothermal à 100 °C et 150 °C en présence de tension actif CTA<sup>+</sup> une influence sur le contenu du CTA<sup>+</sup> inséré dans les matériaux.

Sur la base de l'analyse TGA/dTG, tous les matériaux modifiés et calcinés à base de la zéolithe oméga ont montré une amélioration du caractère hydrophile par rapport au matériau parent, dans laquelle la zéolithe subie au traitement de désalumination a montré le caractère hydrophile le plus élevé.

Finalement, les performances de nos matériaux ont été évaluées dans deux domaines différents afin d'établir des liens entre structure et activité catalytique et de rendre possible la conception sur mesure d'une zéolithe « optimale » pour une application donnée.

## CONCLUSION GENERALE

---

Des corrélations entre la porosité, stabilité thermique et l'acidité des différents matériaux testés ont été mises en évidence dans l'adsorption du toluène par la zéolithe oméga modifiée. Le matériau subi au traitement acide la désalumination a montré la meilleure capacité d'adsorption du toluène, avec une amélioration de 68% par rapport au matériau parent sans modification.

Nous nous sommes également orientés vers la réaction catalytique la synthèse organique l'addition de michael catalysée par la zéolithe Y modifiée.

En particulier, zéolithe Y sans modification a présenté les résultats les plus importants en raison de son surface spécifique élevée. En plus la zéolithe désaluminée a montré un comportement catalytique par rapport à d'autres matériaux dans lesquels un mélange d'adduits et de produits bicycliques ont été obtenus.

Enfin pour renforcer cette étude et étudier l'activité de nos matériaux un test de réutilisation a été réalisé, Il ressort que la zéolithe mère sans modification Y peut être réutilisée six fois sans perte d'efficacité, la pureté du produit final étant supérieure à 70% lors de ces six recyclages.

La réutilisation de la zéolithe oméga sans modification ZO1 et la zéolithe désaluminée ZO3 peuvent être utilisées pendant cinq réutilisations répétitives. Il est clairement démontré que les deux matériaux sont stables durant la réutilisation.

# **ANNEXE**

### I. Informations expérimentales générales:

Les réactions ont été réalisées sous une atmosphère d'argon et tous les réactifs ont été pesés et manipulés dans l'air à température ambiante.

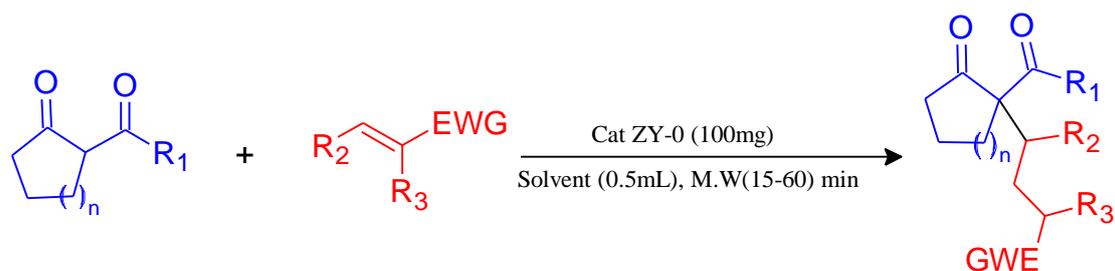
- Les réactions ont été suivies par CCM visualisées par UV (254 nm) et / ou avec du p-anisaldéhyde et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans EtOH.
- Une Chromatographie éclair a été réalisée sur du gel de silice 40-63 µm éluée avec EtOAc / éther de pétrole ou Et<sub>2</sub>O / éther de pétrole (pb 40-60 °, ici abrégé PE).
- Les données RMN ont été enregistrées à 300 ou 400 MHz (spectromètres BRUKER Advance) dans CDCl<sub>3</sub> en utilisant comme étalons internes le signal CHCl<sub>3</sub> résiduel pour la RMN 1H ( $\delta = 7,26$  ppm) et le signal du solvant deutéré pour la RMN 13C ( $\delta = 77,16$ ).
- Les constantes de couplage (J) sont en hertz (Hz) et les abréviations classiques sont utilisées pour décrire les multiplicités du signal.
- Spectres infrarouges (IR): ont été enregistrés sur un appareil JASCO-4200 FT-IR à partir de composés purs. Les fréquences de vibration ( $\nu$ ) sont exprimées en cm<sup>-1</sup>.
- Les réactions sous irradiation micro-onde ont été réalisées dans un four à micro-ondes Aton Par, modèle Monowave 300850 W.

### II. Procédures:

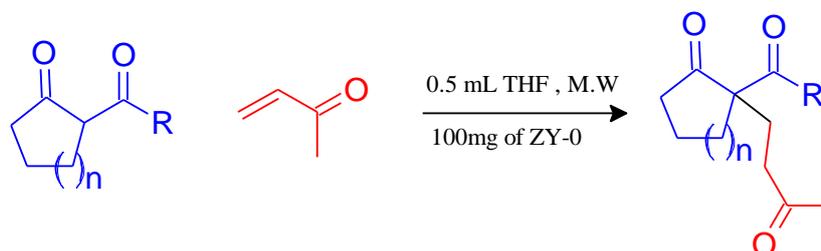
#### II. 1. Procédure générale pour la synthèse des adduits de Michael en présence de zéolithe Y sous irradiations micro-ondes:

Dans un tube à micro-ondes (G4 ou G10,) équipé d'un agitateur magnétique, on a ajouté du  $\beta$ -cétoester (1 éq) et l'accepteur de Michael (2 éq) dans le tétrahydrofurane, à la fin, 100 mg de zéolithe Y a été ajouté. Le mélange réactionnel est irradié sous micro-ondes à 100 °C pendant un temps spécifique (15-60 min). La progression de la réaction est contrôlée par CCM.

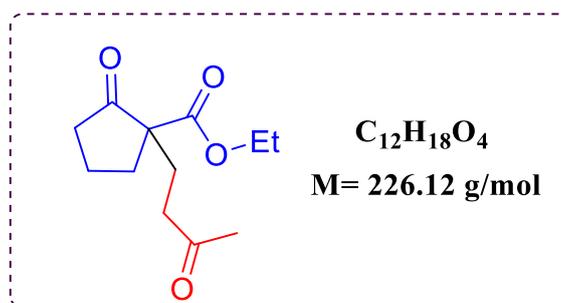
Le mélange réactionnel a ensuite été filtré, lavé avec de l'éther diéthylique et le solvant a été évaporé sous pression réduite. Dans certains cas, les produits bruts étaient propres et ne nécessitaient pas de purification. Dans d'autres cas, les produits ont été purifiés par chromatographie sur gel de silice.



### I.1.1. Cas de la méthylvinylcétone:



### Produit 1: 2-oxo-1-(3-oxobutyl) cyclopentane-1-carboxylate d'éthyle



En suivant la procédure générale, la réaction du 2-oxo-1-cyclopentane-1-carboxylate d'éthyle (100 mg, 0,47 mmol) avec du méthyle vinyle cétone (79,43  $\mu\text{L}$ , 0,92 mmol) dans THF (0,5 mL) sous micro-ondes pendant 15 minutes, a donné le produit 1 sous la forme d'une huile incolore (98%).  $R_f$  (Et<sub>2</sub>O / PE: 1/1) = 0,30.

**IR (cm<sup>-1</sup>):** 2954, 1728, 1445, 1272, 1050.

## ANNEXE

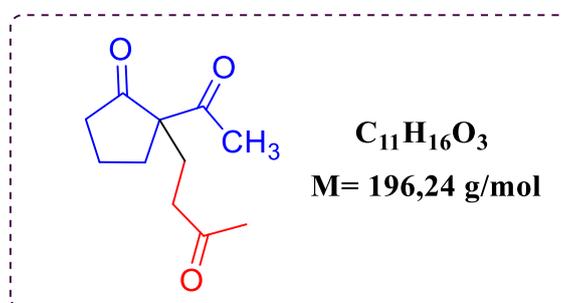
### RMN $H^1$ (300 MHz, $CDCl_3$ ) $\delta$ (ppm):

4.09 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 2.68 – 2.57 (m, 1H), 2.44 – 2.39 (m, 1H), 2.38 – 2.34 (m, 2H), 2.30 – 2.16 (m, 2H), 2.07 (s, 3H), 2.00-1.91 (m, 2H), 1.87 – 1.79 (m, 2H), 1.17 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H).

### RMN $C^{13}$ (75 MHz, $CDCl_3$ ) $\delta$ (ppm):

213.88 (C), 206.77(C), 170.36(C), 60.39( $CH_2$ ), 57.94(C), 37.84 ( $CH_2$ ), 36.96( $CH_2$ ), 33.28( $CH_2$ ), 28.90( $CH_3$ ), 25.96( $CH_2$ ), 18.57( $CH_2$ ), 13.07 ( $CH_3$ ).

### Produit 2: 2-acétyl-2-(3-oxobutyl) cyclopentan-1-one



En suivant la procédure générale, la réaction de 2-acétylcyclopentan-1-one (100 mg, 0,79 mmol) avec du méthyle vinyle cétone (132  $\mu$ L, 1,58 mmol) dans du THF (0,5 mL) sous micro-ondes pendant 45 minutes, a donné le produit 2 sous forme d'huile incolore (94%).  $R_f$  ( $Et_2O$  / PE: 1/1) = 0,30.

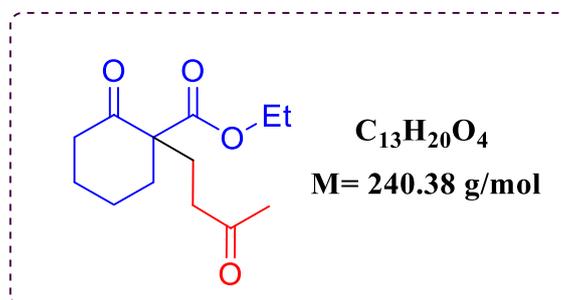
**IR ( $cm^{-1}$ ):** 2954, 1750, 1718, 1442, 1364, 1258, 1164.

### RMN $H^1$ (300 MHz, $CDCl_3$ ) $\delta$ (ppm):

3,61 (s, 3H), 2,04(s, 3H), 2,68-1,72(m, 10H).

### RMN $C^{13}$ (75 MHz, $CDCl_3$ ) $\delta$ (ppm):

214,53(C), 207,47(C), 171,56(C), 58,73(C), 52,25( $CH_3$ ), 38,57( $CH_2$ ), 37,67( $CH_2$ ), 33,92 ( $CH_2$ ), 29,63( $CH_3$ ), 26,75( $CH_2$ ), 19,29( $CH_2$ ).

**Produit 3: 2-oxo-1-(3-oxobutyl) cyclohexane-1-carboxylate d'éthyle**

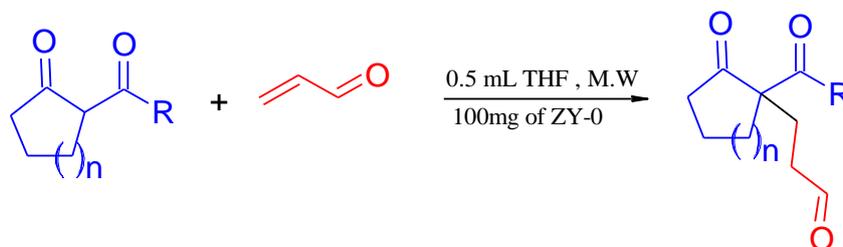
En suivant la procédure générale, la réaction du 2-oxocyclohexane-1-carboxylate d'éthyle (100 mg, 0,58 mmol) avec du méthyle vinyle cétone (97  $\mu$ L, 1,16 mmol) dans THF (0,5 mL) sous micro-ondes pendant 60 minutes, a donné le produit 3 sous forme d'huile brune (71%).  
Rf (Et<sub>2</sub>O / PE: 1/1) = 0,34.

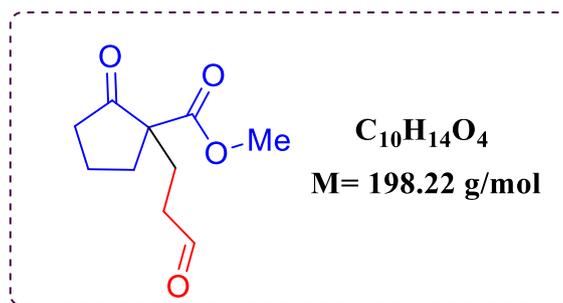
**RMN H<sup>1</sup> (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm):**

4.07 (qd,  $J = 7.1, 1.6$  Hz, 2H), 2.43 – 2.34 (m, 2H), 2.28 – 2.26 (m, 2H), 2.20 – 2.15 (m, 2H), 1.98 (s, 3H), 1.94 – 1.86 (m, 2H), 1.74 – 1.61 (m, 2H), 1.54 – 1.46 (m, 2H), 1.14 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H).

**RMN C<sup>13</sup> (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm):**

208.06(C), 207.86(C), 172.19(C), 61.59(CH<sub>2</sub>), 60.16(C), 41.22(CH<sub>2</sub>), 38.96(CH<sub>2</sub>), 36.83(CH<sub>2</sub>), 30.10(CH<sub>3</sub>), 28.60(CH<sub>2</sub>), 27.75(CH<sub>2</sub>), 22.77 (CH<sub>2</sub>), 14.37(CH<sub>3</sub>).

**I.1.2. Cas de l'acroléine:****Produit 4: 2-oxo-1-(3-oxopropyl) cyclopentane-1-carboxylate d'éthyle**



En suivant la procédure générale, la réaction du 2-oxo-1-cyclopentane-1-carboxylate de méthyle (100 mg, 0,703 mmol) avec l'acroléine (88  $\mu$ L, 1,14 mmol) dans du THF (0,5 mL) sous micro-ondes pendant 15 minutes, a donné le produit 4 sous forme d'huile incolore (100%). Rf (Et<sub>2</sub>O / PE: 1/1) = 0,30.

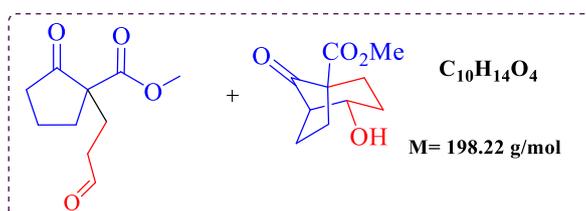
**RMN  $H^1$  (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm):**

9.69 (s, 1H), 3.66 (s, 3H), 2.70 – 2.07 (m, 6H), 2.03 – 1.76 (m, 4H).

**RMN  $C^{13}$  (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm):**

214.60 (C), 201.15 (CH), 171.62 (C), 58.95 (C), 52.65 ( $CH_3$ ), 39.49 ( $CH_2$ ), 37.94 ( $CH_2$ ), 34.03 ( $CH_2$ ), 25.51 ( $CH_2$ ), 19.57( $CH_2$ ).

**Produit 4 + 4' : 2-oxo-1- (3-oxopropyl) cyclopentane-1-carboxylate d'éthyle + 4-hydroxy-8-oxobicyclo [3.2.1] octane-1-carboxylate de méthyle**



En suivant la procédure générale, la réaction du 2-oxo-1-cyclopentane-1-carboxylate de méthyle (100 mg, 0,703 mmol) avec l'acroléine (88  $\mu$ L, 1,14 mmol) dans THF (0,5 mL) en présence de 100 mg de ZY -2 sous micro-ondes pendant 60 minutes, a donné le produit

## ANNEXE

d'addition de Michael souhaité 4 (Majorité) combiné avec le produit bi-cyclique correspondant 4' (Minorité).

### Produit bicyclique

**RMN  $C^{13}$  (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm):** Pics Caractéristiques:

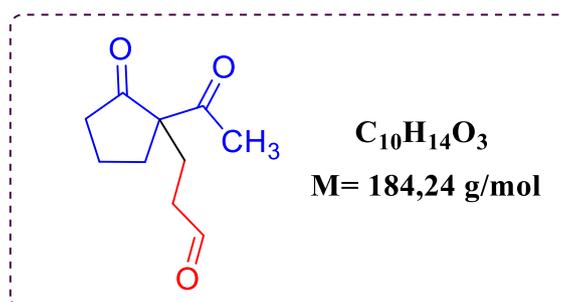
210.85 (C), 171.57 (C), 73.31 (CH (OH)), 59.58 (C), 52.40 ( $CH_3$ ), 16.12 ( $CH_2$ ).

### Adduits Michael

**RMN  $C^{13}$  (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm):** Pics Caractéristiques:

214.48 (C), 201.12 (CH), 171.40 (C), 58.75 (C), 52.10 ( $CH_3$ ), 19.33 ( $CH_2$ ).

### **Produit 5: 2-acétyl-2-(3-oxopropyl) cyclopentan-1-one**



Suivant la procédure générale, la réaction de 2-acétylcyclopentan-1-one (100 mg, 0,79 mmol) acroléine (99  $\mu$ L, 1,58 mmol) dans THF (0,5 mL) sous micro-ondes pendant 30 minutes, a donné le produit 5 sous la forme d'un jaune huile (100%). Rf ( $Et_2O$  / PE: 1/1) = 0,25.

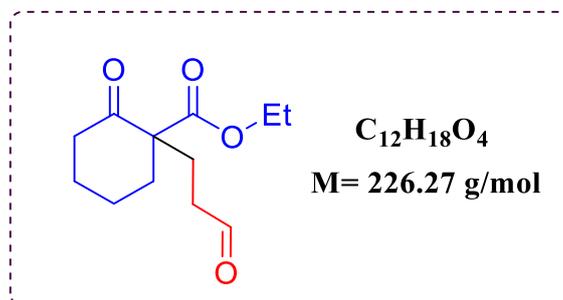
**RMN  $H^1$  (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm):**

9.64 (s, 1H), 2.53 – 2.44 (m, 2H), 2.36 – 2.30 (m, 2H), 2.27 – 2.21 (m, 2H), 2.08 (s, 3H), 1.88 – 1.82 (m, 2H), 1.66 – 1.56 (m, 2H).

**RMN  $C^{13}$  (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm):**

216.20(C), 204.65(C), 200.91(CH), 67.42(C), 39.55( $CH_2$ ), 38.67( $CH_2$ ), 31.71( $CH_2$ ), 26.43 ( $CH_3$ ), 26.28( $CH_2$ ), 19.69( $CH_2$ ).

**Produit 6: 2-oxo-1- (3-oxopropyl) cyclohexane-1-carboxylate d'éthyle**



En suivant le mode opératoire général, la réaction du 2-oxocyclohexane-1-carboxylate d'éthyle (100 mg, 0,58 mmol) avec du méthyle vinyle cétone (74  $\mu$ L, 1,16 mmol) dans THF (0,5 ml) sous micro-ondes pendant 45 minutes, a donné le produit 6 sous forme d'huile incolore (100%). Rf (Et<sub>2</sub>O / PE: 1/1) = 0,28.

**IR (cm<sup>-1</sup>):** 2937, 2856, 171

**RMN H<sup>1</sup> (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm):**

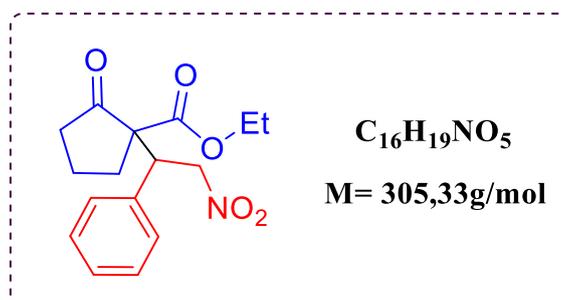
9,70(s, 1H), 4,17(q,  $J = 7,1$  Hz, 2H), 2,40-2.60 (m, 12H), 1,23(t,  $J = 7,1$  Hz, 3H).

**RMN C<sup>13</sup> (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm):**

208,1(C), 201,6(CH), 172,1(C), 61,8(CH<sub>2</sub>), 60,2(C), 41,3(CH<sub>2</sub>), 39,7(CH<sub>2</sub>), 36,9(CH<sub>2</sub>), 27,8 (CH<sub>2</sub>), 27.2(CH<sub>2</sub>), 22,8(CH<sub>2</sub>), 14,4(CH<sub>3</sub>).

**II.1.3. Autres accepteurs:**

**Produit 7: 1- (2-nitro-1-phényléthyl) -2-oxocyclopentane-1-carboxylate d'éthyle**



## ANNEXE

---

En suivant la procédure générale, la réaction du 2-oxocyclopentane-1-carboxylate d'éthyle (100 mg, 0,64 mmol) avec du 2-nitrovinylbenzène (165  $\mu$ L, 1,28 mmol) dans THF (0,5 mL) sous micro-ondes pendant 30 minutes a donné le produit 7 sous forme d'huile brune (100%). Le produit brut a été obtenu avec 1 / 0,8 dr. Rf (Et<sub>2</sub>O/PE: 3/7) = 0,35.

### **RMN H<sup>1</sup> (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ (ppm):**

7.55 – 7.50 (m, 5H), 7.47 – 7.37 (m, 5H), 5.23 (ddd,  $J = 17.5, 13.5, 7.5$  Hz, 4H), 4.25 – 4.14 (m, 4H), 4.08 (d,  $J = 3.9$  Hz, 2H), 2.46 – 2.25 (m, 4H), 2.04 – 1.72 (m, 8H), 1.23 (td,  $J = 7.1, 2.0$  Hz, 6H).

### **RMN C<sup>13</sup> (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ (ppm):**

215.27 (C), 212.37(C), 170.72 (C), 169.25 (C), 138.97 (C), 136.99 (C), 129.02 (CH), 129.24 (CH), 128.81 (CH), 128.60 (CH), 128.08 (CH), 128.26 (CH), 76.86 (C), 76.73 (C), 62.28 (CH<sub>2</sub>), 62.25 (CH<sub>2</sub>), 62.10 (CH<sub>2</sub>), 62.04 (CH<sub>2</sub>), 47.11 (CH<sub>2</sub>), 46.11(CH<sub>2</sub>), 39.28 (CH), 37.77 (CH), 33.13 (CH<sub>2</sub>), 30.93 (CH<sub>2</sub>), 19.41 (CH<sub>2</sub>), 19.23 (CH<sub>2</sub>), 13.80 (CH<sub>3</sub>), 13.77 (CH<sub>3</sub>).

**LISTE DE PRODUCTION  
SCIENTIFIQUE**

## LISTE DE PRODUCTION SCIENTIFIQUE

---

### Liste de production scientifique

1. Structural, textural and toluene adsorption properties of microporous–mesoporous zeolite omega synthesized by different methods, Amel Mekki & Bouhadjar Boukoussa, *Journal of Materials Science* volume 54, 8096–8107 (2019) (Impact factor 4)
2. Michael Addition of 1,3-Dicarbonyl Derivatives in the Presence of Zeolite Y as an Heterogeneous Catalyst Amel Mekki, Aouicha Benmaati, Adel Mokhtar, Mohammed Hachemaoui, Farouk Zaoui, Hadjira Habib Zahmani, Mohamed Sassi, Salih Hacini & Bouhadjar Boukoussa, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 30, 2323–2334 (2020) (Impact factor 3,55)
3. Fe and Ni nanoparticles-loaded zeolites as effective catalysts for catalytic reduction of organic pollutants, Amel Mekki, Adel Mokhtar, Mohammed Hachemaoui, Mohammed Beldjilali, Meriem fethia Meliani, Hadjira Habib Zahmani, Salih Hacini, Bouhadjar Boukoussa, *Microporous and Mesoporous Materials*, 310, 110597 (2021) (Impact factor 5)
4. Composites beads based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MCM-41 and calcium alginate for enhanced catalytic reduction of organic dyes, Mohammed Hachemaoui, Adel Mokhtar, Amel Mekki, Farouk Zaoui, Soumia Abdelkrim, Salih Hacini, Bouhadjar Boukoussa, *International Journal of Biological Macromolecules*, 164, 468-47 (2020) (Impact factor 5.162)
5. Dyes adsorption, antifungal and antibacterial properties of metal loaded mesoporous silica: Effect of metal and calcination treatment, Mohammed Hachemaoui, Bouhadjar Boukoussa, Adel Mokhtar, Amel Mekki, Mohammed Beldjilali, Miloud Benaissa, Farouk Zaoui, Aboubakr Hakiki, Wahiba Chaibi, Mohamed Sassi, Rachida Hamacha, *Materials Chemistry and Physics*, 256, 123704 (2020) (Impact factor 4)
6. Recent Advances on the Preparation and Catalytic Applications of Metal Complexes Supported-Mesoporous Silica MCM-41 (Review), Fatima Habeche, Mohammed Hachemaoui, Adel Mokhtar, Karim Chikh, Fadila Benali, Amel Mekki, Farouk Zaoui, Zakaria Cherifi & Bouhadjar Boukoussa, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30 4245–4268 (2020) (Impact factor 3,55)