

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun - TIARET



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Chimie

Mémoire de Master

Présenté par :

M^{elle} BENAHMED Asmaa Oum Selma

Master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux

Sujet :

De la diatomite à la zéolithe : un aluminosilicate cristallin microporeux.

Soutenu le : 26 juin 2024

Devant le jury :

Mr KADARI Ahmed	(Pr)	Président	UNIV. Tiaret
Mme DAHANE Soraya	(M.C.A)	Examinatrice	UNIV. Tiaret
Mme KEBIR-MEDJHOUDA Aouali Zohra	(M.C.A)	Encadrante	UNIV. Tiaret

Année Universitaire : 2023 -2024

Dédicace

Dédicace

A ma grande mère « Zaineb »

A mes très chers parents qui m'ont permis de devenir ce que je suis

A mes chers frères Oussama, Ibrahim et Aboubaker

A mes chères sœurs Assia et Amina

A ma belle-sœur Asma

A ma nièce Kenza Ranim

A mes proches Souhila, Imen

Saliha, Raounak, Fatima

A tous mes amis.

A mes collègues

A toute personne qui m'est chère.

Remerciements

Remerciements

Tous d'abord, je remercie Allah, tout puissant, de m'avoir donné la force pour continuer et terminer ce modeste travail, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de chimie à l'université d'Ibn Khaldoun à Tiaret.

Je tiens en premier lieu à exprimer mon remerciement à mon encadrante Mme Kebir M.Z pour ses conseils et son expertise. Votre guidance éclairée, et votre disponibilité ont été essentielles dans l'élaboration de ce mémoire.

Mon remerciement à Monsieur Kadari.A de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury. Mon remerciement également Madame DAHANE.S pour l'intérêt qu'elle a accordé à ce travail en acceptant de le juger.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à l'ensemble d'équipe technique du Laboratoire de chimie et plus particulièrement Mr LARBI.

Un grand merci à mes parents, source d'inspiration qui m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions possibles.

Mes sincères remerciements vont à tous mes collègues qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de mon projet de fin d'études.

En fin je souhaite adresser mon remerciement à tous mes enseignants qui ont fait preuve de générosité et j'ai donné ce qu'il faut pour être à la hauteur.

Que Dieu vous bénisse tous.

Table de matière

Table de matière

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Recherche bibliographique.....	4
Introduction :	4
I. Les matériaux poreux :.....	4
I.1.Définition :	4
I.2.Structure :.....	4
I.3.Les types des matériaux poreux	5
I.3.1. Matériaux microporeux	5
I.3.2. Matériaux mésoporeux.....	6
I.3.3. Matériaux macroporeux	7
II. Diatomite :	8
II.1.2. Définition.....	8
II.2. Origine	8
II.3. Structure et Composition Chimique	8
II.4. Propriétés	9
II.5. Applications.....	10
III. Les zéolithes	10
III.1. Définition.....	10
III.2. Origine.....	11
III.3. Structure	11
III.4. Classification des zéolithes	13
III.4.1. Zéolithes naturelles :.....	13
III.4.2. Zéolithes synthétiques :	13
III.5. Propriétés.....	16
III.6. Applications.....	17
Conclusion.....	19
Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques de caractérisation.....	21

Introduction	21
I. Matériels et méthode.....	21
I.1.Réactifs	21
I.2 Codification des échantillons	21
I.3.Matière première.....	22
I.4. Protocole de synthèse de la zéolithe	22
II. Protocole de purification de la diatomite.....	23
II.1. Traitement chimique.....	23
II.1.a. Traitement acide.....	23
II.1.b. Attaque basique	24
II.2. Traitement thermique par calcination	24
III. Techniques de caractérisation.....	25
III.1. Analyse par diffraction de rayons X (DRX).....	25
III.2. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)	25
Conclusion.....	25
Chapitre III : Résultats et discussion	27
Introduction	27
I. Caractérisation par diffraction de rayons X (DRX).....	27
I.1.La diatomite	27
I.1.1 DRX de la diatomite brute	27
I.1.2 DRX des diatomites traitées.....	28
I.2.Zéolithe	30
I.2.1. Zéolithe synthétisée par diatomite pure	30
I.2.2. Zéolithe synthétisée par gel de silice.....	30
I.2.3. Différentes synthèses de zéolithe	31
II. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)	34
II.1. Diatomite	34
II.2. Zéolithe	35
Conclusion.....	36
<i>Références</i>	40

Liste des figures

Liste des figures

Figure 1 : Représentation de la structure d'un matériau poreux	4
Figure 2 : Représentation des pores.	5
Figure 3 : Représentation schématique de la structure du carbon activé [12].....	5
Figure 4 : Représentation des structures de zéolithe : (a) zéolithe A; (b) zéolithe Y; (c) zéolithe L (d) ZSM-5. [14]	6
Figure 5 : Structure de la silice mésoporeuse SBA-15 [17]	6
Figure 6 : Structure poreux d'alumine [19]	7
Figure 7 : Structure de verre poreux [22]	7
Figure 8 : Microstructure de la diatomite [29]	9
Figure 9 : (a) Unité de bâtiment primaire de la structure de zéolithe, (b) Structure chimique de zéolithe	12
Figure 10 : Différents types de structures zéolithiques et leurs tailles de pores	13
Figure 11 : Des zéolithes naturelles : a) Chabasite, b) Clinoptilolite, c) Philipsites, d) Erionite	13
Figure 12 : Structure de zéolithe type NaA [45]	14
Figure 13 : Structure de ZSM-5 avec chaînes pentasil parallèles à z [45]	15
Figure 14 : Structure de zéolithe type faujasite (X ou Y) [45].....	15
Figure 15 : Structure de clovélite (a) et sa grande cavité centrale (b) [45]	16
Figure 16 : Image de diatomite de la mine de Sig [55]	22
Figure 17 : Synthèse de la zéolithe.....	22
Figure 18 : Autoclave utilisé et sa chemise en téflon.....	22
Figure 19 : Organigramme de la synthèse de zéolithe	23
Figure 21 : Purification par le montage à reflux	23
Figure 20 : Produit obtenu BEN002.....	23
Figure 22 : Purification par attaque basique.....	24
Figure 23 : Produit obtenu BEN003.....	24
Figure 24 : Four à moufle utilisé du laboratoire.....	24
Figure 25 : Le produit obtenu BEN005.....	24
Figure 26 : DRX de la diatomite brute.	28
Figure 27 : DRX des diatomites brutes et traitées.....	29
Figure 28 : DRX de zéolithe synthétisée par diatomite pure.	30
Figure 29 : DRX de zéolithe synthétisée par gel de silice.	31

Figure 30 : Diffractogramme des rayons X de zéolithes synthétisées par diatomite brute et traitée.....	33
Figure 31 : Spectres infrarouge diatomite brute et traitée	35
Figure 32 : Spectres infrarouge de zéolithes synthétisées par diatomite brute et traitée.....	36

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau 1 : Composition chimique de la diatomite [1].....	9
Tableau 2 : les principaux réactifs utilisés	21

Introduction générale

Introduction générale

Le terme "zéolithe" dérivé du grec qui signifie "Zéo" (bouillir) et "Lithos" (pierre), faisant référence à la propriété de certains minéraux à libérer de l'eau lorsqu'ils sont chauffés. Cette famille de minéraux, sont des matériaux microporeux inorganiques cristallins naturels ou synthétiques, se distingue par sa structure cristalline microporeuse unique, composée des structures 3D ouvertes construites en SiO_4 et des tétraèdres AlO_4 reliés entre eux en partageant tous les atomes d'oxygène pour former des intra-cristallins réguliers cavités et canaux de dimensions moléculaires [1]. On dénombre plus de 250 types de zéolithes, classés en fonction de leur structure cristalline et de leur composition chimique. Notre grand intérêt pour la zéolithe est en raison de leurs propriétés souhaitables telles que leur grande surface, la cristallinité, et leur stabilité thermique et leur structure poreuse. Ces propriétés ont permis d'utiliser les zéolithes comme matériaux adsorbants après modification de leurs surfaces avec des agents de surface cationiques, car les surfaces chargées négativement des zéolithes limitent leur capacité d'adsorption aux composés cationiques. Les zéolithes modifiées par des tensioactifs ont été utilisées comme matériaux adsorbants dans de nombreuses applications par exemple, elles ont été utilisées comme revêtements d'électrodes dans les capteurs, comme adsorbants pour les contaminants des eaux usées et dans le traitement de l'eau pour adsorber les métaux cationiques, ainsi que les composés organiques. D'autre part, et au cours des dernières décennies, l'introduction de catalyseurs zéolithiques a permis l'abandon progressif des systèmes catalytiques homogènes basés sur les acides minéraux et les dérivés chlorés, apportant des avantages économiques et environnementaux pertinents découlant des améliorations substantielles du rendement et de la sélectivité des processus, de la qualité des produits et de l'efficacité énergétique. Plusieurs raisons expliquent le succès des zéolithes en tant que catalyseurs. Certaines d'entre elles par exemple, la stabilité thermique, la surface spécifique, la facilité de séparation de l'environnement réactionnel [2]. Les zéolithes sont des matériaux prometteurs pour d'autres domaines d'applications industrielles et de recherche dans domaine médical pour éliminer les toxines de l'organisme et même de prévenir le cancer. Lorsqu'ils sont utilisés sur la peau, ils sont d'excellents hydratants et éliminent les toxines, dans agriculture comme la zéolithe Clino, qui se produit dans la nature, est largement utilisée dans ce domaine pour améliorer le sol. Dans de nombreux pays du monde, environ 5 % des zéolithes spécifiques sont ajoutées aux ratios de bétail pour réduire l'ammoniac et l'émission d'odeurs désagréables

et améliorer l'utilisation des aliments...etc. [3]. Leur exploration ouvre la voie à des innovations majeures dans divers domaines, contribuant à un avenir plus durable et performant.

L'objectif de ce mémoire est de synthétiser des matériaux zéolitiques à partir de source naturelle. Dans cette étude, la synthèse de zéolithes Y a été étudiée en utilisant de la diatomite Algérienne extraite des gisements de Sig, wilaya de Mascara comme source de silice, le choix a été porté sur cette source en raison de ses propriétés physico-chimiques et son importance dans divers domaines.

Ce mémoire comporte trois chapitres :

Le premier chapitre est une étude bibliographique composée en trois parties :

- La première partie une étude bibliographique sur les matériaux poreux.
- La seconde partie se concentre sur la diatomite ; une roche sédimentaire choisie comme une matière première pour synthétiser les zéolithes.
- La troisième partie est une généralité sur les zéolithes, leurs structures, leurs types, leurs propriétés et applications dans différents domaines.

Le chapitre II est consacré à la synthèse des zéolithes Y, protocoles de purification de diatomite et les techniques de caractérisations appliquées dans cette étude.

Le chapitre III est réservé à la présentation des résultats des analyses par la méthode de diffraction de rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge (FTIR) des diatomites (brutes-traitées) avec les zéolithes synthétisées, et l'interprétation des discussions de résultats.

Enfin, notre travail de recherche est clôturée par une conclusion.



Chapitre I :

Recherche bibliographique

Chapitre I : Recherche bibliographique

Introduction :

Ce chapitre traitera de la diversité des matériaux poreux, leurs caractéristiques distinctives et utilisations potentielles dans divers secteurs. L'étude approfondie de la diatomite et des zéolithes ainsi que leurs propriétés et applications qui démontrent le potentiel de ces matériaux naturels et synthétisés afin de relever les défis techniques et environnementaux d'aujourd'hui et de demain.

I. Les matériaux poreux :

I.1.Définition :

Les matériaux poreux présentent un type essentiel de matériau fonctionnel avancé [4]. Ils présentent une grande surface et une porosité bien définie, ce qui les rend idéaux pour une variété d'applications [5]. Les matériaux poreux varient dans leur composition chimique, la forme et la taille des pores ainsi que le degré de cristallinité [6].

I.2.Structure :

Un milieu poreux est un matériau qui contient des espaces vides (pores) séparés par une matrice. Il est ainsi décrit par la forme des pores, la taille des pores, la surface spécifique au matériau, la fonctionnalité de la surface des pores et la structure. La géométrie des pores englobe les morphologies sphériques, tubulaires et nettes, qui peuvent être désordonnées ou assemblées de manière ordonnée. La surface spécifique est une mesure critique utilisée pour évaluer la structure des pores. En général, les petits trous contribuent de manière significative à la formation de matériaux avec une surface spécifique élevée [7], [8] les Figures 1 et 2 montrent la géométrie des pores ainsi que la matrice.

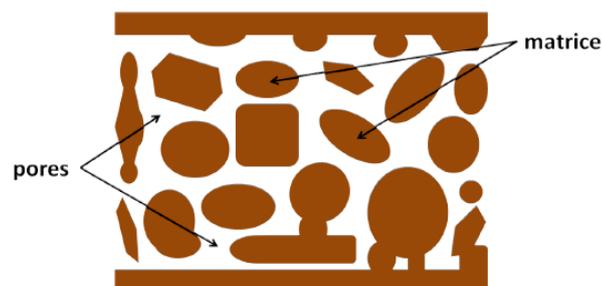


Figure 1: Représentation de la structure d'un matériau poreux

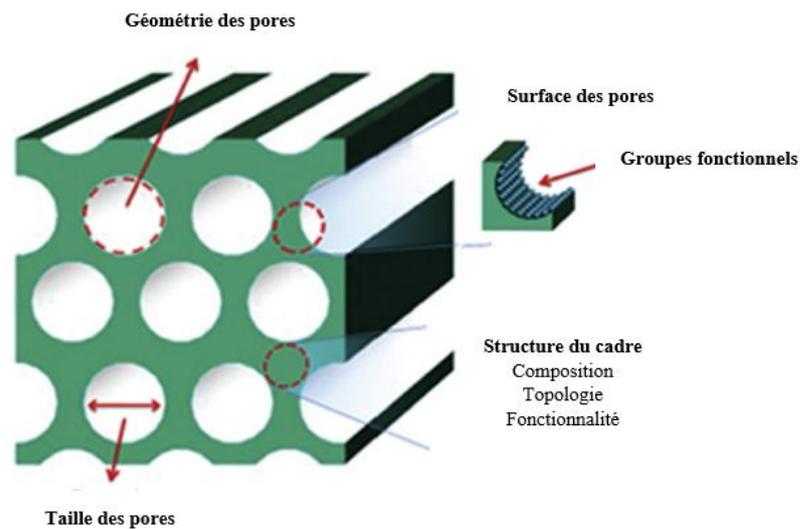


Figure 2 : Représentation des pores.

I.3. Les types des matériaux poreux

Un matériau poreux peut être classé en trois types en fonction de sa porosité [5].

I.3.1. Matériaux microporeux

Les matériaux microporeux sont des solides cristallins qui ont des cages/cavités interconnectées ou des canaux avec des pores de dimensions moléculaires, typiquement 2,5-20 Å, avec une distribution de taille de pore très étroite [9]. Les exemples incluent le carbone activé et tous les types de zéolithes [10].

a- Carbone activé :

Le carbone activé, (Figure 3) également connu sous le nom de charbon actif, est un carbone non graphitique avec une microstructure fortement désordonnée. Il a une capacité d'adsorption élevée due à sa grande surface et porosité [11].

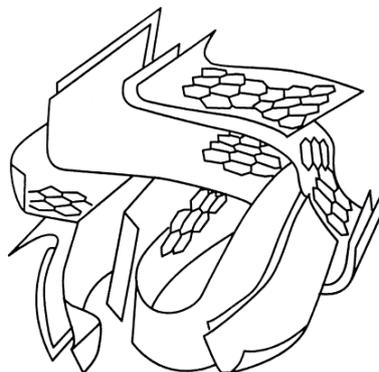


Figure 3 : Représentation schématique de la structure du carbone activé [12]

b- Les zéolithes :

Les zéolithes sont des matériaux microporeux les plus connus [5], caractérisés par un réseau topologique de cavités et de pores uniformément liés de dimensions moléculaires, ce qui donne lieu à leurs propriétés de tamisage moléculaire. En conséquence, les zéolithes ont été utilisées dans une grande variété d'activités dans l'industrie [13], la figure suivante (Figure 4) montre les différentes structures de zéolithes.

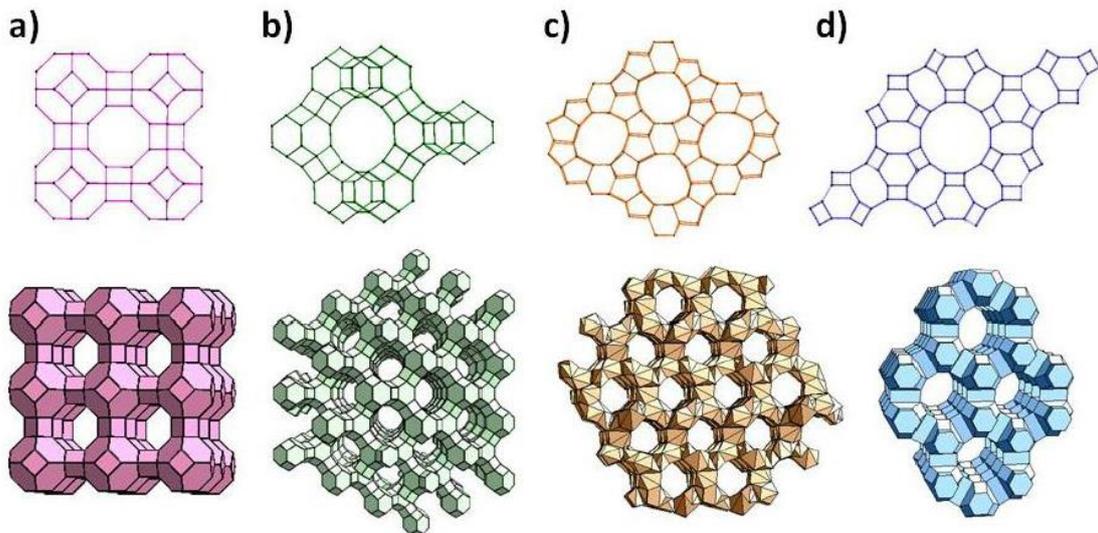


Figure 4 : Représentation des structures de zéolithe : (a) zéolithe A; (b) zéolithe Y; (c) zéolithe L (d) ZSM-5. [14]

I.3.2. Matériaux mésoporeux

Le préfixe grec « méso » signifie : « entre les deux ». Les solides mésoporeux, selon la définition de l'UIPAC, contiennent des pores de taille comprise entre 20 Å et 500 Å [15]. Les grands composés inorganiques bien connus comprennent les argiles à piliers, M41, SBA-15, SBA-16, Diatomite et alumine [10].

a- SBA-15 :

La SBA-15 (Figure 5) est une silice mésoporeuse utilisée comme tamis moléculaire, ayant des pores hexagonaux uniformes, une distribution de taille de pores limitée et un diamètre de pores réglable de 5 à 15 nm. SBA-15 a des caractéristiques importantes qui en font un matériau bien adapté pour une variété d'applications [16].

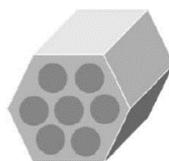


Figure 5 : Structure de la silice mésoporeuse SBA-15 [17]

b- Alumine :

L'alumine mésoporeuse (Figure 6) est un matériau avec une grande valeur scientifique en raison de son utilisation répandue dans le secteur pétrochimique, la production chimique fine et d'autres domaines. L'alumine mésoporeuse est très recherchée en raison de ses bonnes qualités structurales, de sa grande surface spécifique, de sa taille homogène des pores et de sa grande stabilité thermique [18].

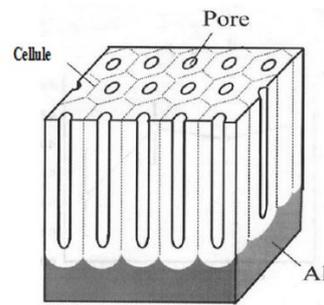


Figure 6 : Structure poreux d'alumine [19]

I.3.3. Matériaux macroporeux

Les matériaux macroporeux ont des diamètres de pores supérieurs à 50 nm, la plus grande taille de pores dans la famille des matériaux poreux [5]. Prenez le verre poreux comme un bon exemple [10].

a- Le verre poreux :

Les verres poreux (Figure 9) peuvent être classés comme des matériaux macroporeux [10]. L'unicité des verres poreux à haute teneur en silice (PG) réside dans la multiplicité de leurs applications [20]. Cela est dû à la présence de nombreuses caractéristiques avantageuses qui le distinguent des autres silicates poreux. Les verres poreux ont une taille réglable de pore s'étendant de 1 à 1000 nanomètre, une distribution étroite de taille de pore, des volumes élevés de pore, et une grande surface spécifique. Les verres poreux ont une grande transparence optique, ainsi qu'une stabilité thermique, mécanique et chimique, en fonction de la taille des pores [21].



Figure 7 : Structure de verre poreux [22]

II. Diatomite :

II.1.2. Définition

La diatomite, communément appelée terre de diatomées, est une roche sédimentaire créée à partir de la formation d'algues unicellulaires appelées diatomées [1]. La diatomite est un matériau intéressant en raison de son coût relativement faible [23], de son abondance élevée, de sa structure très poreuse, de sa faible densité, de sa capacité d'absorption élevée, de sa faible conductivité thermique et de son inertie chimique. Les diatomites peuvent être largement appliquées comme milieux de filtration, adsorbants et supports de catalyseur conventionnels [24].

II.2. Origine

La diatomite est un dépôt géologique qui contient les squelettes fossilisés de divers organismes unicellulaires marins et d'eau douce siliceux, principalement des diatomées et d'autres algues. Lorsque les diatomées sont mortes, leur substance organique s'est dégradée et le fruit s'est pétrifié et sédimenté, entraînant des dépôts de diatomées sur les fonds marins ou lacustres. La formation de diatomées peut résulter d'une activité géologique (par exemple, l'activité volcanique) qui crée des conditions environnementales particulières [25]. La diatomite, qui a été employée comme adjuvant minéral dans certaines poteries et la construction de briques légères depuis l'Antiquité, a connu un développement commercial majeur à partir de la deuxième partie du XIXe siècle. Pendant ce temps, les progrès technologiques dans l'observation microscopique aideront grandement à une meilleure analyse des dépôts de diatomite, permettant une meilleure prospection et une découverte plus facile de nouveaux dépôts [26].

II.3. Structure et Composition Chimique

La structure de la diatomite (Figure 8) est très compliquée, avec de nombreux petits pores microscopiques, cavités et canaux, ce qui donne une grande surface spécifique [27]. La diatomite est principalement composée de silice plus ou moins bien cristallisée, avec une petite quantité d'alumine et d'oxyde de fer [28]. Il existe plusieurs impuretés, telles que les métaux alcalins , ainsi que certaines substances organiques, qui réduisent la microporosité et limitent l'utilisation de la diatomite [24].

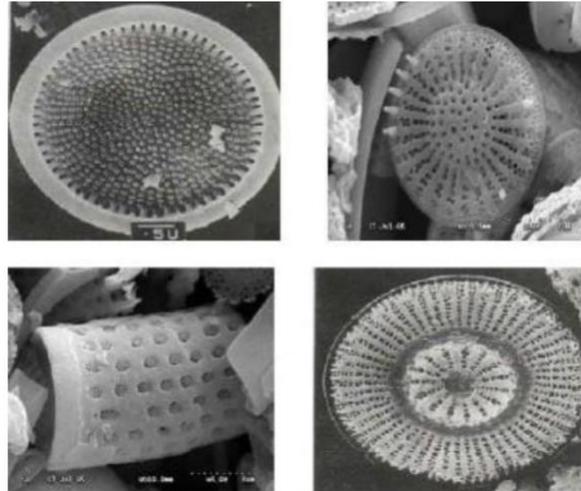


Figure 8 : Microstructure de la diatomite [29]

Le tableau suivant (Tableau 1) montre la composition chimique de la diatomite issue de la zone de Sig wilaya de mascara. Algérie.

Tableau 1 : Composition chimique de la diatomite [1]

Composition chimique	<u>SiO₂</u>	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	LOI
Poids (%)	<u>76.8</u>	3.8	1.5	1.0	0.2	0.8	0.4	0.7	0.3	0.03	14.5

II.4. Propriétés

- **Porosité élevée :**

La diatomite est un matériau très poreux. elle a des rapports de pores exceptionnellement grands, avec un rapport de pores moyen de 1,47 à 1,85 indique que le matériau contient une quantité excessive d'espace interstitiel [30], [31].

- **Thermoconductivité :**

La diatomite a une faible conductivité thermique en raison de ses petites cellules d'air et de sa porosité élevée [30].

- **Faible densité :**

La densité apparente est faible en raison de la porosité considérable [30]. Elle est comprise entre 0,08 à 0,5% à l'état sec et 1,3% dans les matières premières utilisées dans l'exploitation minière qui contiennent 60% d'eau, la densité réelle étant presque identique à celle de l'opale [26].

- **La surface spécifique :**
La surface de diatomite varie de 3 à 38 m²/g en fonction du type de produit [26].
- **Capacité d'absorption élevée :**
La capacité d'absorption qui sont jusqu'à 3 à 4,5 fois son propre poids [26].
- **Dureté (échelle de Mohs) :** varie de 4,5 à 6,0 en particules, 1,5 en masse, indiquant un pouvoir abrasif minimal [26].
- **La couleur :**
La diatomite est blanche lorsque les impuretés sont absentes. Cependant, la teinte des dépôts varie considérablement en fonction de la présence de matières organiques et d'autres contaminants comme l'argile et le fer. Ceux-ci peuvent changer la couleur à gris ou brun [30].

II.5. Applications

La diatomite est utilisée pour absorber des produits chimiques comme le brome, l'alcool et les acides, ainsi que des combustibles liquides, du fumier et des désinfectants. C'est un matériau d'emballage efficace pour les acides forts tels que les acides nitriques et sulfuriques car il absorbe l'acide déversé en cas de rupture [30].

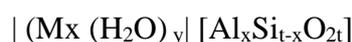
La diatomite est également utilisée pour filtrer de nombreuses substances dans plusieurs domaines, notamment le sucre (sucre de canne et de betterave), les jus, les vinaigres, les sirops et les huiles (industrie alimentaire), les antitoxines, le pétrole et les produits chimiques (chimie et pharmacie) et les eaux usées (traitement de l'eau) [26], [30].

Elle est utilisée aussi dans l'agriculture, qui utilise un certain nombre de substances toxiques qui sont vendues en grandes concentrations, liquides ou solides. La diatomite permet de les « diluer » en quantité infime. Les produits développés sont facilement et uniformément tartinables. En outre, la diatomite prévoit une augmentation du volume par une baisse de densité, ce qui entraîne des économies de fret [32].

III. Les zéolithes

III.1. Définition

Les zéolithes sont des substances cristallines microporeuses de minéraux [33] qui peuvent être dérivés des dépôts naturels et de la production en laboratoire [34]. La formule générale pour la plupart des zéolithes est représentée par :



Les zéolithes sont des substances très avancées avec plusieurs applications, y compris les catalyseurs dans les processus chimiques, les adsorbants pour les cations et les molécules organiques, dessalement et séparation des gaz [1]. Leur succès dans de nombreuses zones industrielles peut être dû à leurs architectures flexibles et ouvertes faites de tétraèdres de charpente $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et $[\text{AlO}_4]^{5-}$ [35].

III.2. Origine

En 1756, le minéralogiste suédois *Cronstedt* a fait la découverte d'une nouvelle famille de minéraux appelés « zéolithes » (dérivé de deux mots grecs, « zeo » et « lithos », signifiant « faire bouillir » et « une pierre » respectivement). Leur intumescence, provoquée par le chauffage dans une flamme de chalumeau, a donné naissance à leur nom. Les capacités d'adsorption des minéraux de zéolithe, l'échange réversible de cations et la déshydratation ont été confirmés par différents auteurs entre 1777 et les années 1800. En 1862, *St. Claire Deville* publia le premier récit de la synthèse hydrothermale d'une zéolithe lévynite.

Friedel a d'abord proposé en 1896 que la structure des zéolithes déshydratées est composée de charpentes ouvertes. La chabasite déshydratée adsorbe l'ammoniac, l'air, l'hydrogène et d'autres molécules, selon les observations de *Grandjean*. Le premier effet de tamis moléculaire a été décrit en 1925 par *Weigel et Steinhoff*.

Au milieu des années 1930, *Richard M. Barrer* a commencé ses travaux révolutionnaires sur la synthèse et l'adsorption de zéolithe. En 1945, il propose la première catégorisation par taille moléculaire des zéolithes connues, et en 1948, il publie la première synthèse concluante des zéolithes. Cela a incité *Robert M. Milton* de la division *Linde de Union Carbide Corporation* à commencer à rechercher la synthèse de zéolithe dans un effort pour trouver de nouvelles méthodes pour la séparation et la purification de l'air. Les zéolithes synthétiques sont une nouvelle famille de matériaux industriels pour la séparation et la purification que Union Carbide a commercialisé pour la première fois en 1954. *Mobil Oil* a d'abord offert de la zéolithe synthétique X comme catalyseur pour le craquage des hydrocarbures en 1962. Environ 367000 tonnes de zéolithe Y étaient utilisées en 2008 [36].

III.3. Structure

Les zéolithes se distinguent par une structure dans laquelle l'unité fondamentale est le SO_4^- et AlO_4^- tétraédrique, réunis par le partage d'un atome d'oxygène. Ce tétraèdre SiO_4 et AlO_4 peut être représenté comme TO_4 , qui est généralement appelé l'unités de bâtiment primaire (PBU) (Figure 9) [37]. Ces tétraèdres sont ensuite assemblés pour créer des unités de bâtiment secondaires (SBU) [38]. La structure de zéolithe a été formée par la répétition de cette SBU

[39]. Les zéolithes présentent des structures de pores définies par des cavités ou des canaux dans le réseau de chaque zéolithe, et le pore a un volume et un diamètre uniques à chaque zéolithe. Des pores de diamètres particuliers pour chaque zéolithe relient les cavités les unes aux autres. Parmi ces zéolithes à canaux, certaines ont des canaux parallèles les uns aux autres, affichant un système de canaux croisés multidimensionnels et/ou non multidimensionnels [37]. La Figure 10 illustre de nombreux types de structures zéolithiques et leurs diamètres de pores. Les topologies de charpentes sont identifiées par un code de trois lettres, représentant généralement les initiales de la structure de cadre ou le nom de l'institution ou du centre de recherche où il a été trouvé. Des exemples de codes de zéolithe sont LTA (Linde Type A), MFI (ZSM-5 et Silicalite-1), FAU (zéolithes X et Y) et CLO (zéolithe de clovélite). Il existe 232 codes-cadres de zéolithe distincts, dont 67 sont naturels et le reste est généré de façon synthétique [40].

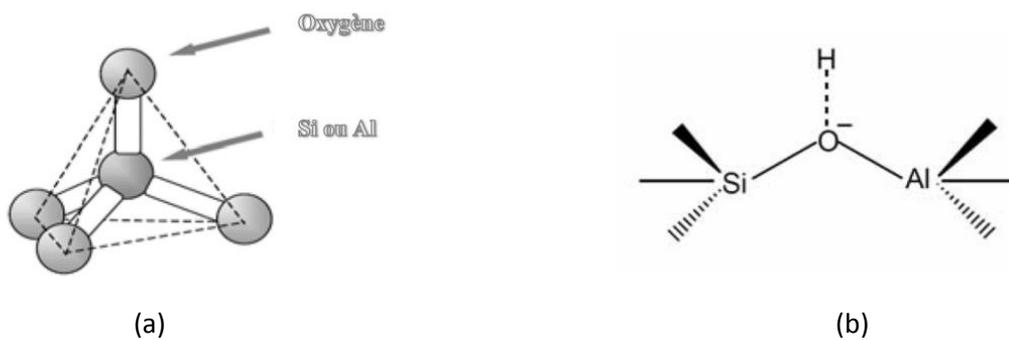


Figure 9 : (a) Unité de bâtiment primaire de la structure de zéolithe, (b) Structure chimique de zéolithe

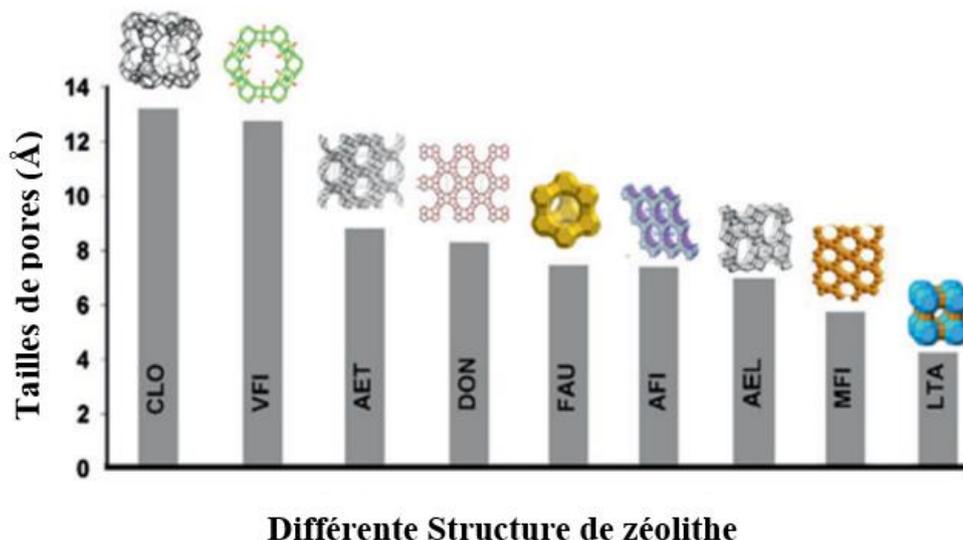


Figure 10 : Différents types de structures zéolithiques et leurs tailles de pores

III.4. Classification des zéolithes

Les zéolithes peuvent être classées en deux grands groupes, notamment les zéolithes naturelles et synthétiques [41].

III.4.1. Zéolithes naturelles :

L'interaction chimique entre le verre volcanique et l'eau salée entraîne la formation de zéolithes naturelles. Les températures optimales pour la réaction naturelle varient de 27 °C à 55 °C, avec un pH de 9 à 10. Cependant, la nature met de 50 à 50000 ans à compléter la réaction avec la zéolithe dans un état rarement pur en phase. D'autres minéraux tels que le Fe^{2+} , le quartz, le SO_4^- , d'autres zéolithes et le verre amorphe contaminent tous cette forme de zéolithe à des degrés variables.

Au cours des deux derniers siècles, une quarantaine de zéolithes naturelles ont été découvertes. Analcime, chabasite, clinoptilolite, erionite, mordenite et phillipsite sont les zéolithes naturelles les plus souvent trouvées [42]. La figure ci-dessous (Figure 11) montre les zéolithes naturelles.



Figure 11 : Des zéolithes naturelles : a) Chabasite, b) Clinoptilolite, c) Philipsites, d) Erionite

III.4.2. Zéolithes synthétiques :

Les zéolithes ont été reconnues comme des minéraux naturels, mais il existe actuellement plus d'une centaine de variétés distinctes de structures zéolithes qui peuvent être artificiellement créées. Dans des circonstances naturelles, la formation de zéolithe a pris plusieurs milliers

d'années. En laboratoire, les processus hydrothermaux peuvent être imités en utilisant des températures ou des pressions élevées, ainsi que des matières premières naturelles et / ou des silicates synthétisés [43].

a- Zéolithe A :

La zéolithe A (type LTA) est une zéolithe synthétique qui a des pores extrêmement minuscules. L'échange d'ions avec des solutions aqueuses de calcium ou de sel de potassium peut modifier la largeur des pores de la zéolithe NaA de 4Å à 5Å ou 3Å. La zéolithe A est généralement produite sous la forme Na^+ , $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ et présente des structures de pores tridimensionnelles. Sa structure est composée de cages en sodalite, semblables aux cages en faujasite, mais jointes par des anneaux doubles à quatre membres (D4R) de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Cette connexion a trois cages : D4R, cage en sodalite et cage-a. Le diamètre de pore est spécifié par un anneau d'oxygène à huit membres avec des tailles allant de 0,23 à 0,42 nm (Figure 12). En raison de son faible coût et de sa grande stabilité thermique, la zéolithe de type A a des utilisations prospectives dans les processus de séparation et la catalyse sélective [44].

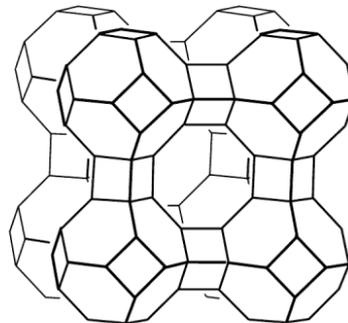


Figure 12 : Structure de zéolithe type NaA [45]

b- ZSM-5 :

ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5), inventé par *Mobil Oil Company* en 1975, est une zéolithe de silice élevée avec une structure de cadre MFI (*Mobil Five*) décrite par la formule :



Il est construit d'unités pentasil qui sont jointes pour former des chaînes pentasil et reliées par des ponts d'oxygène avec des trous de 10 anneaux [46]. Le ZSM-5 a été largement utilisé comme catalyseur et absorbant dans les industries pétrolières et pétrochimiques en raison de sa sélectivité de forme unique, de son acidité solide, de son échangeabilité d'ions, de sa taille de pores, de sa stabilité thermique et de son réseau structural (Figure 13). [47].

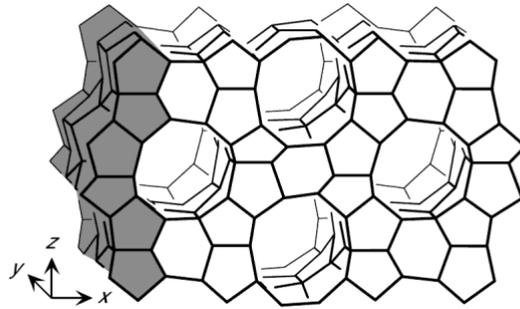


Figure 13 : Structure de ZSM-5 avec chaînes pentasil parallèles à z [45]

c- Zéolithe X et Y :

La zéolithe X, comme la zéolithe Y, est un tamis moléculaire d'aluminosilicate avec une structure de type faujasite (FAU) (Figure 14). Elle est définie par la formule :



Les unités de bâtiment secondaires sont doubles six anneaux, et le cadre a une densité de $12,7 \text{ nm}^{-3}$. La cellule unitaire possède huit cavités d'un diamètre d'environ 1,3 nm. Les canaux 3D, contiennent des fenêtres à 12 anneaux avec des ouvertures libres d'environ 0,74 nm [48], [110]. La zéolithe X varie de la zéolithe Y par son rapport atomique Si/Al qui est généralement compris entre 1 et 1,5 pour X et supérieur pour les zéolithes de type Y. Un rapport Si/Al élevé est souhaitable en termes de stabilité thermique, ce qui manque à la zéolithe X [46].

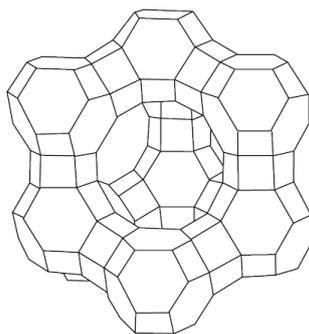


Figure 14 : Structure de zéolithe type faujasite (X ou Y) [45]

d- Cloverite :

Le gallophosphate de clovélite a été créé par *Estermann et al.* En 1991. Il est principalement composé de :



Parmi les tamis moléculaires gallophosphate produits, Cloverite est sans doute le matériau le plus intéressant en termes de structure et les pores énormes qu'il possède. Contient deux systèmes de pores séparés et des cavités. Les pores mesurent 13,2 Å et sont constitués de 20 tétraèdres liés aux charpente $(\text{Ga,P})\text{O}_4$. Le système de pores étroits a huit fenêtres annulaires d'un diamètre de 3,8 Å. Des supercages d'un diamètre de 29-30 Å peuvent être trouvés aux intersections de pores énormes. L'accessibilité de ces cavités est toutefois limitée par les groupes structuraux P-OH et Ga-OH qui atteignent les pores. Cependant, la clovélite (Figure 16) a été projeté pour devenir une option prometteuse pour l'application en raison de sa capacité d'adsorber de grandes molécules dans des pores et des cavités et d'accélérer des réactions de plus grandes molécules [45], [49].

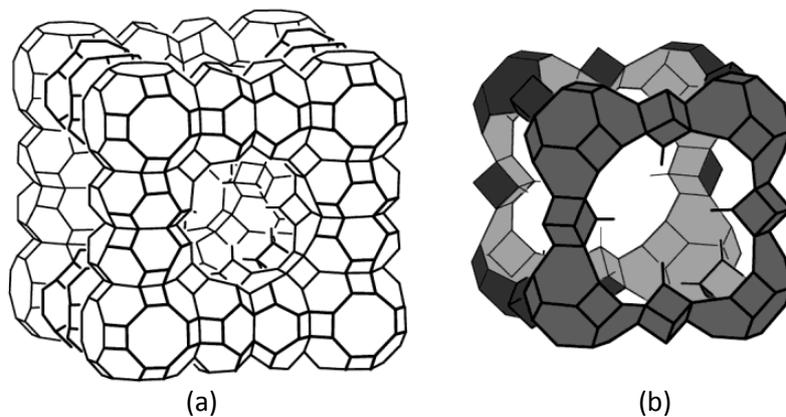


Figure 15 : Structure de clovélite (a) et sa grande cavité centrale (b) [45]

III.5. Propriétés

- **Porosité :**

La propriété la plus importante des zéolithes est leur porosité, qui détermine leur utilité en régulant la quantité et l'accessibilité de leur surface interne. Cela détermine la sélectivité et l'activité chimique des matériaux. L'un des principaux objectifs de la science de la zéolithe est de contrôler la porosité [50].

La taille des pores est généralement comprise entre 2,5 et 10 Å, bien qu'elle puisse varier selon le type de matériau [51].

- **La stabilité thermique :**

La stabilité thermique des zéolithes varie sur une large plage de température. Les zéolithes à faible teneur en silice (rapport Si/Al = 1) ont une température de dégradation d'environ 700 °C, tandis que les zéolithes entièrement siliceuses comme la silicalite peuvent résister à des

températures allant jusqu'à 1300 °C. Les zéolithes à faible teneur en silice sont instables dans l'acide, tandis que les zéolithes à teneur élevée en silice (rapport Si/Al > 10) sont stables dans les acides minéraux bouillants, mais instables dans les solutions de base. Les zéolithes à faible teneur en silice ont souvent des structures à 4, 6 et 8 anneaux, tandis que les zéolithes plus siliceuses ont une structure à 5 anneaux. Les zéolithes à faible teneur en silice sont hydrophiles, et les zéolithes à forte teneur en silice sont hydrophobes [33].

- **Capacité d'échange cationique :**

La majorité des technologies de filtration de l'eau qui utilisent des zéolithes naturelles sont basées sur leur comportement d'échange cationique. Dans ce mécanisme, les ions de solution remplacent les ions de surface échangeables de zéolithe aux sites. Les cations dissous sont retirés de l'eau en les échangeant avec des cations sur les sites d'échange extra-cadre d'une zéolithe [52].

III.6. Applications

a. Catalyse :

Dans l'industrie, les zéolithes sont le plus souvent utilisées pour la catalyse. Il tire parti des pores et de l'acidité bien définis. L'application principale est le procédé de craquage catalytique fluide (FCC), qui fissure l'huile lourde pour produire de l'essence. La zéolithe Y est un composant important dans les catalyseurs FCC en raison de sa taille de pores et de la forte activité fournie par les sites acides lors de l'échange d'ions avec des cations de terres rares ou d'hydrogène. En outre, la zéolithe ZSM-5 est largement utilisée comme catalyseur dans l'industrie pétrochimique, en particulier pour l'isomérisation du xylène et la conversion du méthanol [53].

b. La séparation des gaz :

L'adsorption est un terme général qui désigne ce qui se produit lorsqu'un gaz ou un liquide (fluide) entre en contact avec un solide. Une partie du fluide est emprisonnée et condensée à la surface du solide. Les zéolithes sont couramment utilisées pour les applications d'adsorption. La séparation des gaz par adsorption peut être réalisée en utilisant soit la force d'adsorption (adsorption sélective) soit le taux d'adsorption (tamisage moléculaire par taille et forme). La séparation des gaz par adsorption sélective avec les zéolithes comprend l'absorption sélective de CO₂ sur N₂, ainsi que la séparation du CO₂ du gaz naturel ou du gaz de synthèse. La séparation des isomères de xylène est un exemple de séparation de gaz par tamisage moléculaire avec des zéolithes [53].

c. Échange d'ions :

Sur la base de la structure des zéolithes naturelles, nous pouvons déduire que la charge négative sur la surface est causée par le fait que le silicium et l'aluminium, qui sont inclus dans la structure de base, contiennent quatre et trois électrons, respectivement, qui peuvent former des liaisons avec d'autres atomes. Certains ions échangeables peuvent être trouvés dans les pores microscopiques contenus dans la structure des zéolithes, et c'est également là que l'échange d'ions se produit [3].

d. Applications médicales :

Certains pays permettent aux humains de consommer des zéolithes naturelles, qui peuvent être utilisées pour traiter la diarrhée, éliminer les toxines du corps et même aider à prévenir le cancer. Appliqués sur la peau, ils sont d'excellents hydratants et détoxifiants [3].

e. Agriculture :

La zéolithe de Clino, qui se produit naturellement, est fréquemment utilisée en agriculture pour améliorer la qualité du sol et comme supplément alimentaire 37. Dans plusieurs régions du monde, environ 5% de certaines zéolithes sont ajoutées aux ratios de bétail pour réduire l'ammoniac et la production d'odeurs indésirables tout en améliorant la consommation alimentaire. *La NASA* a employé des zéolithes chargées de nutriments comme engrais à libération lente [3].

f. Stockage d'énergie :

Les zéolithes peuvent être utilisées pour produire et stocker de l'énergie. Dans le travail de production et de stockage d'énergie, la propriété hydrophobe de certaines zéolithes microporeuses extra-grandes telles que LTA-type, silice pure CFI, silice pure DON-type, CIT-5, SSZ-53, et SSZ-59 ont été converti en énergie mécanique en forçant l'intrusion d'eau ou d'électrolytes à l'intérieur des pores de ces solides sous haute pression. Pendant l'intrusion, l'énergie cinétique du fluide intrus a été transformée en énergie interfaciale entre le fluide confiné et la surface du pores [54].

Conclusion

En conclusion, l'étude des propriétés et des applications de la zéolithe et de la diatomite a révélé des similitudes significatives entre ces deux composés poreux, qui partagent plusieurs caractéristiques. La compréhension de leurs similitudes et différences, ainsi que l'utilisation de leurs relations, peuvent aider à élargir leur portée dans des applications similaires dans diverses industries.

Chapitre II :

Méthode de synthèse et techniques de caractérisation

Chapitre II : Méthode de synthèse et techniques de caractérisation

Introduction

Ce chapitre présente les protocoles expérimentaux détaillés utilisés dans ce travail, ainsi que les techniques de caractérisation utilisées pour analyser les matériaux et produits obtenus.

I. Matériels et méthode

I.1. Réactifs

Le tableau ci-dessous (Tableau 2) montre les principaux réactifs utilisés.

Tableau 2 : les principaux réactifs utilisés

Réactifs	Formule	Provenance
Eau	H ₂ O	Eau distillée
Diatomite	Source de SiO ₂	Sédiments de Sig
Oxyde d'aluminium	Al ₂ O ₃	Fluka Chemika
Hydroxide de sodium	NaOH	Sigma-Aldrich

I.2 Codification des échantillons

Code	Produit obtenu
BEN001	Synthèse de zéolithe (diatomite pure)
BEN002	Diatomite traitée par attaque acide
BEN003	Diatomite traitée par attaque basique
BEN004	Synthèse de zéolithe (Gel de silice)
BEN005	Diatomite calcinée
BEN006	Synthèse de zéolithe (diatomite calcinée)
BEN007	Synthèse de zéolithe (diatomite acidifiée)
BEN008	Synthèse de zéolithe (diatomite basifiée)
BEN009	Diatomite pure
BEN010	Diatomite calcinée, basifiée
BEN011	Synthèse de zéolithe (diatomite calcinée, basifiée)
BEN012	Diatomite calcinée, acidifiée
BEN013	Synthèse de zéolithe (diatomite calcinée, acidifiée)
BEN014	Diatomite calcinée, acidifiée, basifiée
BEN015	Synthèse de zéolithe (diatomite calcinée, acidifiée, basifiée)

I.3.Matière première

Le composant choisi pour la synthèse de zéolithe comme source de silice, est une substance naturelle qui est la diatomite (Figure 16) du dépôt de Sig dans le nord-ouest de l'Algérie, au nord-ouest de la wilaya Mascara, le choix de cette source est relevé selon sa composition chimique très riche en SiO_2 (mentionnée dans le tableau 1, chapitre 1).



Figure 16 : Image de diatomite de la mine de Sig [55]

I.4. Protocol de synthèse de la zéolithe

La synthèse de la zéolithe est réalisée selon la composition suivante :



Dans un bécher, on met sous agitation pendant 24 h la soude NaOH avec de l'eau distillé, on ajoute la source d'aluminium puis la diatomite respectivement. Après homogénéisation du gel, on place le mélange obtenu dans l'autoclave en acier inoxydable (Figure17) revêtus d'une chemise en téflon, qui est mise à cristallisation dans une étuve à 90 °C pendant 3 jours.

À la fin de synthèse l'autoclave est laissé refroidir lentement à température ambiante. Le produit obtenu est filtré, lavé puis séché à une température 60 °C pendant 24 h (Figure 18).



Figure 17 : Synthèse de la zéolithe



Figure 18 : Autoclave utilisé et sa chemise en téflon

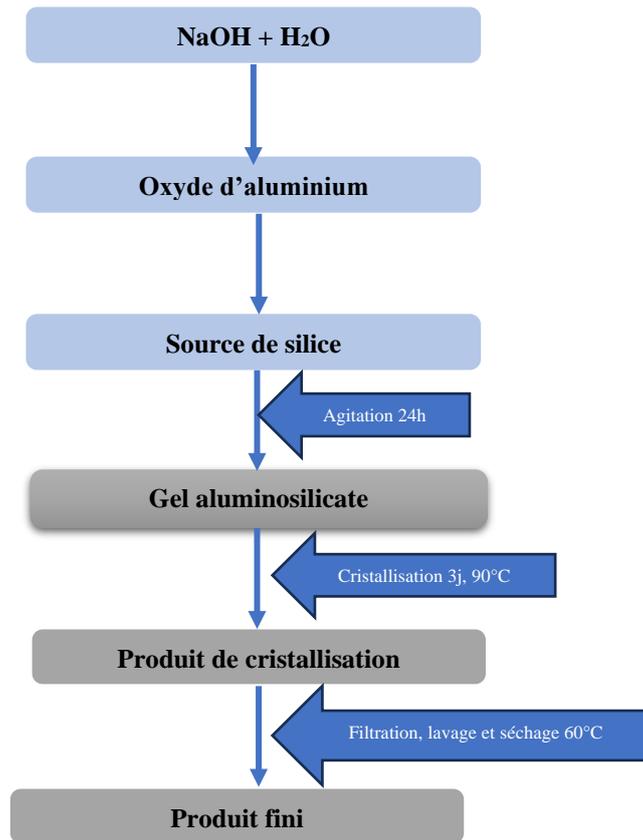


Figure 19 : Organigramme de la synthèse de zéolithe

II. Protocole de purification de la diatomite

II.1. Traitement chimique

II.1.a. Traitement acide

À l'aide d'un montage à reflux (Figure 19), 10g de diatomite brute a été traitée dans 50 ml d'acide chlorhydrique (5M) pendant 3 heures à une température 80 °C. Ensuite le produit a été lavé à l'eau distillée jusqu'à obtention du pH neutre (pH= 7) et filtré avant d'être placé dans une étuve réglée à 60°C pendant 48 h. Le produit obtenu est nommé BEN002.



Figure 21 : Purification par le montage à reflux



Figure 20 : Produit obtenu BEN002

II.1.b. Attaque basique

100 diatomite brute a été purifiée par 100 ml NaOH (3M) sous agitation à température 80 °C pendant 3h (Figure 20). Le mélange obtenu a été filtré et lavé jusqu'à la neutralisation puis séché dans l'étuve à 90°C pendant une nuit. La substance finale est appelée BEN003.



Figure 22 : Purification par attaque basique



Figure 23 : Produit obtenu BEN003

II.2. Traitement thermique par calcination

10 g de diatomite brute ont été calcinée dans un four à calcination (Figure 21) à une température de 550°C, pendant quatre heures. La matière résultante est nommée BEN005



Figure 24 : Four à moufle utilisé du laboratoire



Figure 25 : Le produit obtenu BEN005

III. Techniques de caractérisation

Plusieurs techniques d'analyses sont utilisées pour la caractérisation des échantillons obtenus par synthèse. Dans ce qui suit, une courte description de chacune de ces techniques est donnée ainsi que les conditions d'utilisation.

III.1. Analyse par diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X (DRX) est une méthode qui permet d'identifier les phases cristallisées, donc la minéralogie des produits et éventuellement à en analyser le degré de cristallinité. Elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation des matériaux cristallins. L'appareil utilisé dans le présent travail est un diffractomètre modèle *Bruker D8-Avance* avec miroir *Goebel*, opérant avec chambre haute température (jusqu'à 900 °C), un générateur de rayons X KRISTALLOFLEX K 760-80F (puissance : 3000W, tension : 2060KV et courant : 5-80mA) et un tube de RX avec une anode en cuivre. Les diffractogrammes ont été enregistrés entre 3° et 50° avec un pas de 0,02°/s. L'identification du produit se fait par comparaison entre le diffractogramme mesuré et les données de la base ICDD (Centre international pour les données de diffraction).

III.2. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)

La spectrométrie infrarouge à transformée de fourrier est une technique d'analyse structurale, elle est utilisée de façon complémentaire aux autres méthodes de caractérisations comme outil d'analyse minéralogique. Elle est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires et constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système étudié. Les spectres infrarouges ont été effectués dans le domaine spectral entre 400 and 4000 cm^{-1} sur un spectromètre ALPHA BRUKER. Ce dernier, capable de travailler avec une résolution allant jusqu'à 0.1 cm^{-1} . Il travaille dans la gamme de fréquence mesurable entre 375 et 7500 cm^{-1} .

Conclusion

La diatomite naturelle et abondante a été utilisée comme source de silice dans la synthèse des zéolithes, dans un premier lieu, la diatomite a été utilisée brute telle qu'elle est, puis purifiée par différentes méthodes ; chimique (attaque acide et basique) et/thermique (calcination). Afin d'éliminer toutes impuretés organiques. Les échantillons une fois prêts, sont caractérisés par DRX et IR pour détecter quel type de zéolithe est synthétisé.

Chapitre III :

Discussion des résultats

Chapitre III : Résultats et discussion

Introduction

Ce chapitre présente les résultats de la caractérisation de la diatomite brute et traitée, ainsi que de la zéolithe synthétisée par la diatomite brute et traitée, à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX) et de la spectroscopie infrarouge (IR).

I. Caractérisation par diffraction de rayons X (DRX)

I.1. La diatomite

I.1.1 DRX de la diatomite brute

La diatomite de notre travail est issue des sédiments de la région de Sig, elle est utilisée comme source de silice dans la synthèse de zéolithe. La figure 26 ci-dessous montre le diffractogramme de la diatomite brute de Sig, on constate la présence de deux phases principales : le quartz et le carbonate de calcium, en comparant les résultats donnés avec ceux de la littérature [57], les données standard du JCPDS n° 03-065-0466 et du JCPDS n° 01-085-1108 pour la même source, les pics à $20,89^\circ$, $26,59^\circ$, $37,21^\circ$, $42,67^\circ$, $45,43^\circ$, $50,65^\circ$, $59,91^\circ$ et $68,61^\circ$ se rapportent à la phase quartz. Les pics à $23,07^\circ$, $29,43^\circ$, $30,73^\circ$, $35,99^\circ$, $39,47^\circ$, $43,25^\circ$, $47,63^\circ$, $48,53^\circ$, $56,55^\circ$, $57,45^\circ$, $60,73^\circ$, et $64,75^\circ$ se réfèrent à la phase carbonate de calcium. En comparant les deux pics trouvés à 35° et $61,63^\circ$ aux données standard du JCPDS n°01-089-0951 de Fe_3O_4 , il est probable que la phase magnétite soit présente dans la diatomite brute. Dans l'intervalle de 2θ de 20° - 30° , le pic large présente une structure amorphe caractéristique.

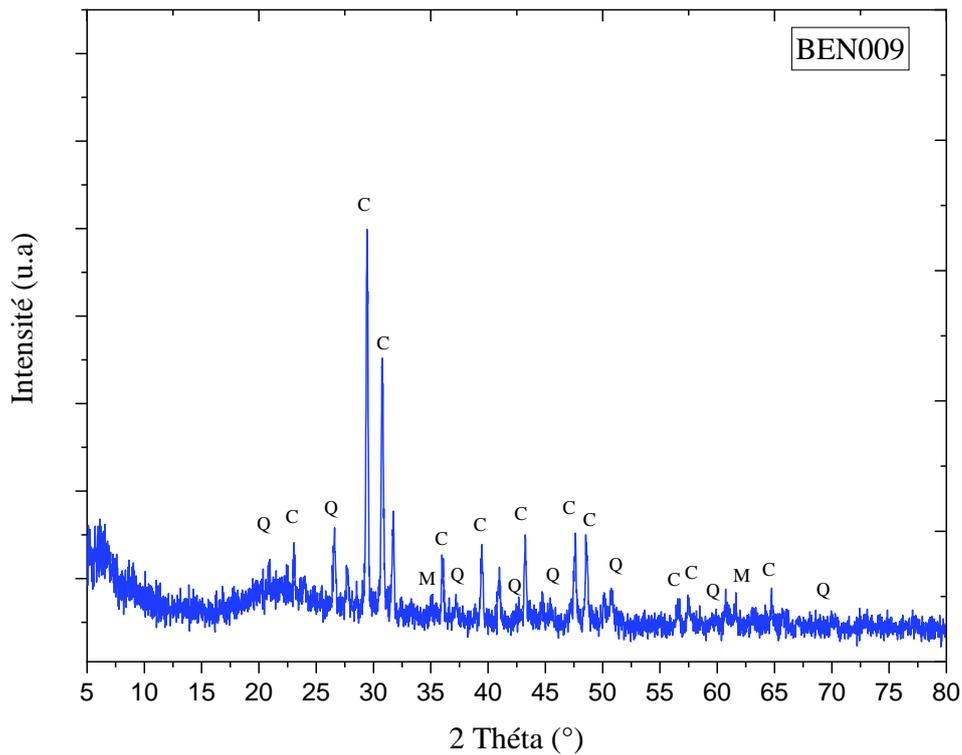


Figure 26 : DRX de la diatomite brute.

I.1.2 DRX des diatomites traitées

La figure 27 présente les diffractogrammes de rayons X de la diatomite brute (BEN009), traitée chimiquement (purification acide (BEN002), basique (BEN003)), thermiquement (purification par calcination (BEN005) et traitée chimiquement et thermiquement à la fois (diatomite calcinée et basifiée (BEN010), diatomite calcinée et acidifiée (BEN012), diatomite calcinée, acidifiée et basifiée (BEN014)).

Les diffractogrammes des échantillons BEN002, BEN012 et BEN014 révèle que la purification a éliminé la Calcite et la Magnétite, laissant la silice amorphe comme phase prédominante et quelques pics de quartz.

Pour BEN003, BEN005 et BEN010 les diffractogramme montre la disparition du large pic de diffraction de la phase amorphe de plus que la diatomite a gardé la même quantité des minéraux après le traitement avec la calcination dans BEN005, pour BEN003 et BEN010 la disparition de quelques pics de diffraction de la calcite et quartz, et dispersion totale de magnétite pour BEN003.

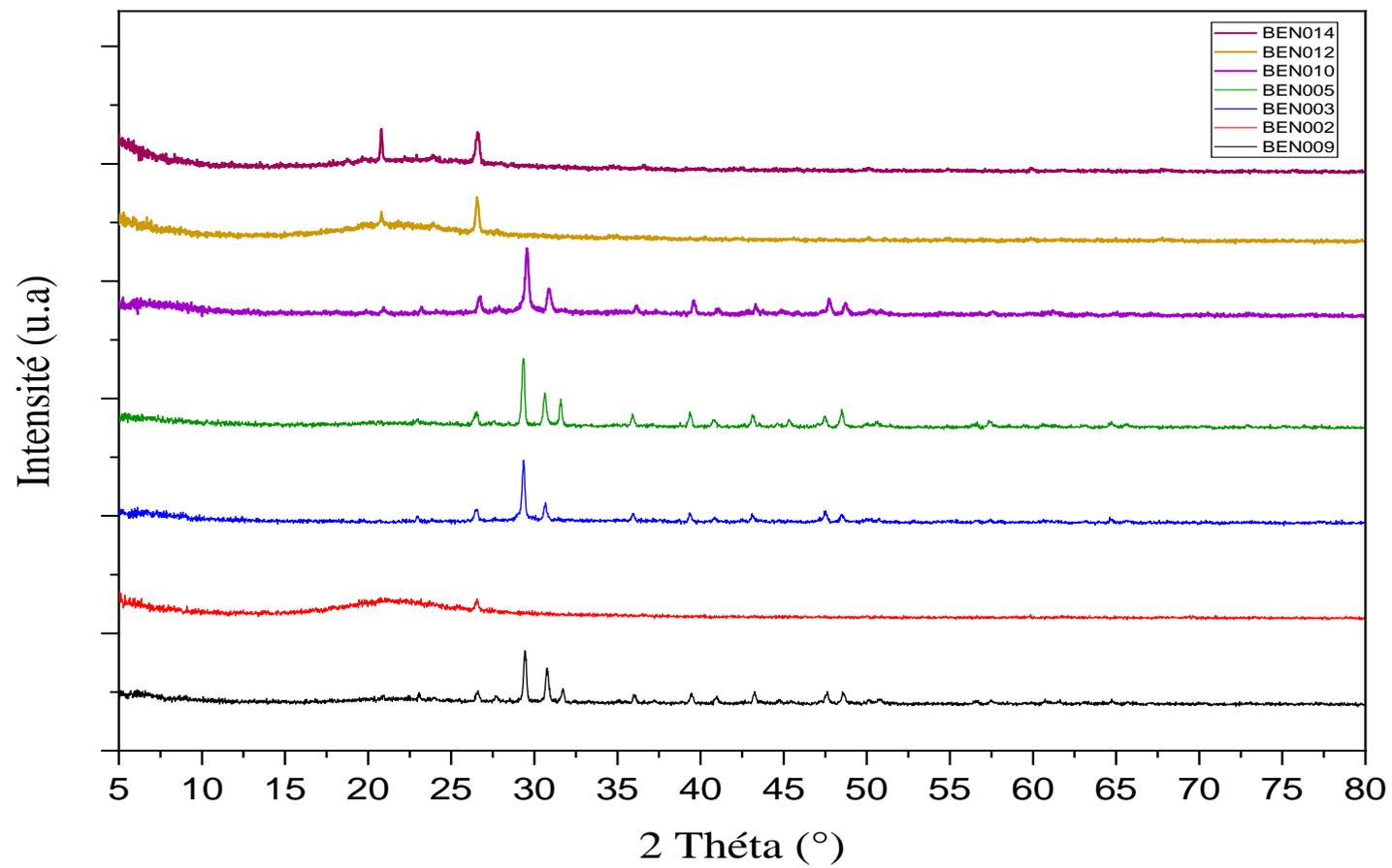


Figure 27 : DRX des diatomites brutes et traitées.

I.2.Zéolithe

I.2.1. Zéolithe synthétisée par diatomite pure

La figure ci-dessous (Figure 28) présente le diffractogramme de poudre de rayons X de la zéolithe synthétisée par diatomite pure (BEN001). On constate qu'à partir de la diatomite pure utilisée comme source de silice au lieu d'un réactif à base de silice, on obtient le début de formation d'une zéolithe Na-Y tel comme prévu, la figure montre la présence des pics caractéristiques à la zéolithe de type Y, ces pics se situent à $2\theta = 6,75^\circ, 15,91^\circ, 23,07^\circ, 27,49^\circ$ et $31,65^\circ$, les résultats trouvés sont semblable à la littérature [58].

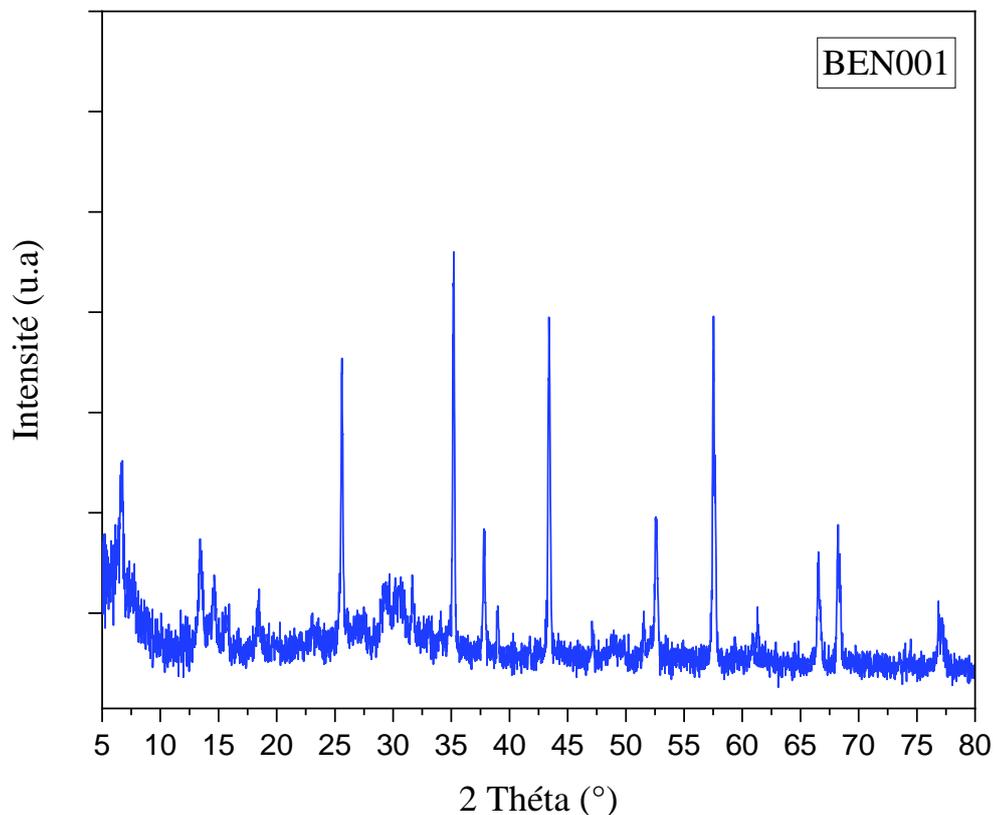


Figure 28 : DRX de zéolithe synthétisée par diatomite pure.

I.2.2. Zéolithe synthétisée par gel de silice

Afin de comparer les résultats obtenus précédemment, une synthèse de zéolithe Na-Y à partir de réactif (gel de silice) comme source de silice a été faite. La figure 29 montre le diffractogramme obtenu. Ceci montre des pics de diffraction à $2\theta = 7,65^\circ$ [111], $22,99^\circ$ [533],

25,51° [642], 31,65° [555], et 33,91° [840] correspondants à la zéolithe Y selon la littérature [59] et la fiche standard JCPDS No. 00-038-0240 qui correspond aux caractéristiques de la phase cristalline de la zéolithe Na-Y.

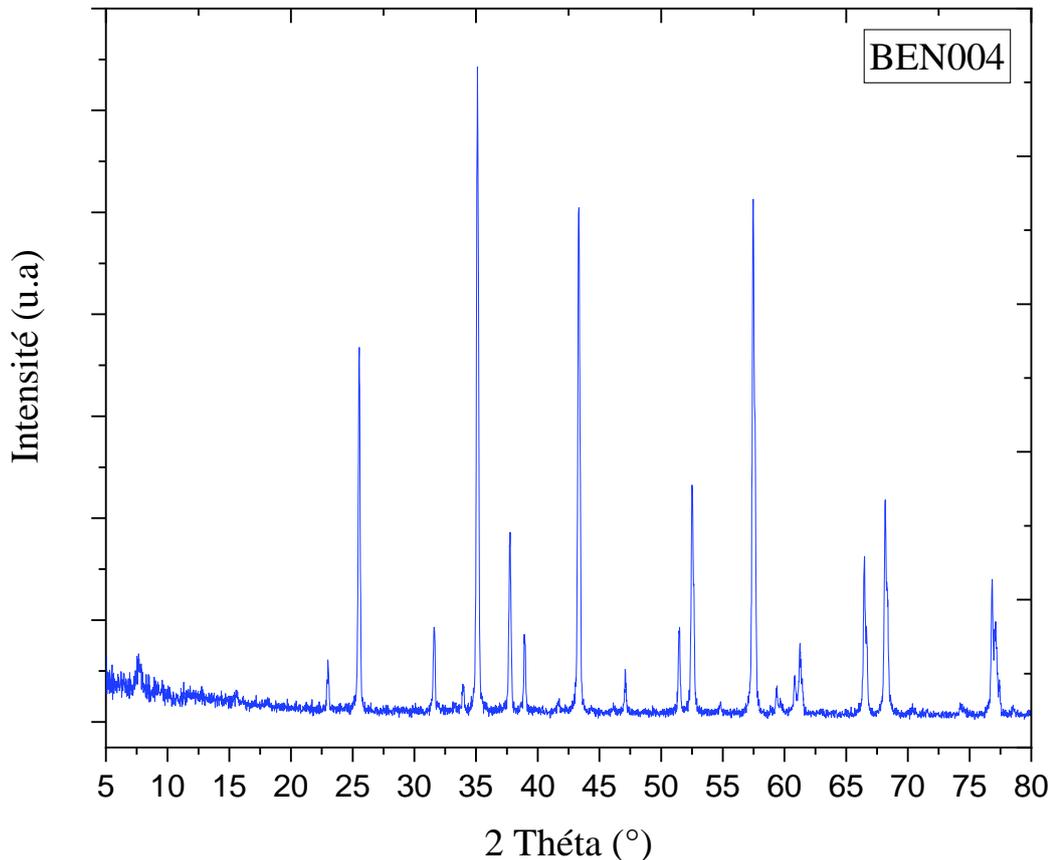


Figure 29 : DRX de zéolithe synthétisée par gel de silice.

I.2.3. Différentes synthèses de zéolithe

Plusieurs essais de synthèses de zéolithe (à partir de gel de silice (BEN004), diatomite brute (BEN001), diatomite traitée thermiquement (calcination) (BEN006), diatomite traitée chimiquement (attaque acide) (BEN007), (attaque basique) (BEN008), traitée chimiquement et thermiquement (calcination + attaque basique) (BEN011), (calcination + attaque acide) (BEN013) et (calcination + attaque acide + attaque basique) (BEN015)) ont été faites. La figure 30 montre la superposition des synthèses de zéolithe par différentes sources de silice afin de savoir et de confirmer la structure cristalline, les résultats montrent que dans toutes les synthèses on a les pics caractéristiques à la zéolithe de type Y. On remarque l'apparition de nouveaux

pics autour de $13,41^\circ$, $14,63^\circ$, $15,91^\circ$, $29,69^\circ$, $30,67^\circ$ pour l'échantillon BEN001 ceci est dû probablement au remplacement de la source de silice par une source naturelle qui est la diatomite brute.

Dans le cas de l'échantillon BEN006, de nouveaux pics à $29,35^\circ$, $48,43^\circ$ et $49,25^\circ$ apparaissent et les pics de $51,49^\circ$, $59,39^\circ$, $61,25^\circ$ disparaissent, ce changement est observé car la synthèse a été faite par une source de silice (diatomite) qui a été calcinée, l'apparition des pics est traduite par le changement de source ainsi que la disparition des pics est expliquée par le traitement thermique qui favorise la purification des pores remplies de la diatomite.

L'échantillon BEN007 présente une similitude au niveau des pics, avec une apparition de deux nouveaux pics supplémentaires à $20,95^\circ$ et $26,13^\circ$ qui est expliqué par la présence des traces de l'acide dans le traitement chimique par attaque acide de la diatomite.

Dans les échantillons BEN008, BEN011, BEN013 et BEN015, on observe comme précédemment l'apparition et la disparition des pics après traitement chimique et thermique de la source de silice tout en gardant l'empreinte de la zéolithe Na-Y, ceci est expliqué par la purification de diatomite qui a une structure poreuse riche en minéraux et d'impuretés par le biais de sa présence dans des sédiments, donc la purification nettoie et vide les pores ce qui traduit l'apparition et la disparition de nouveaux pics.

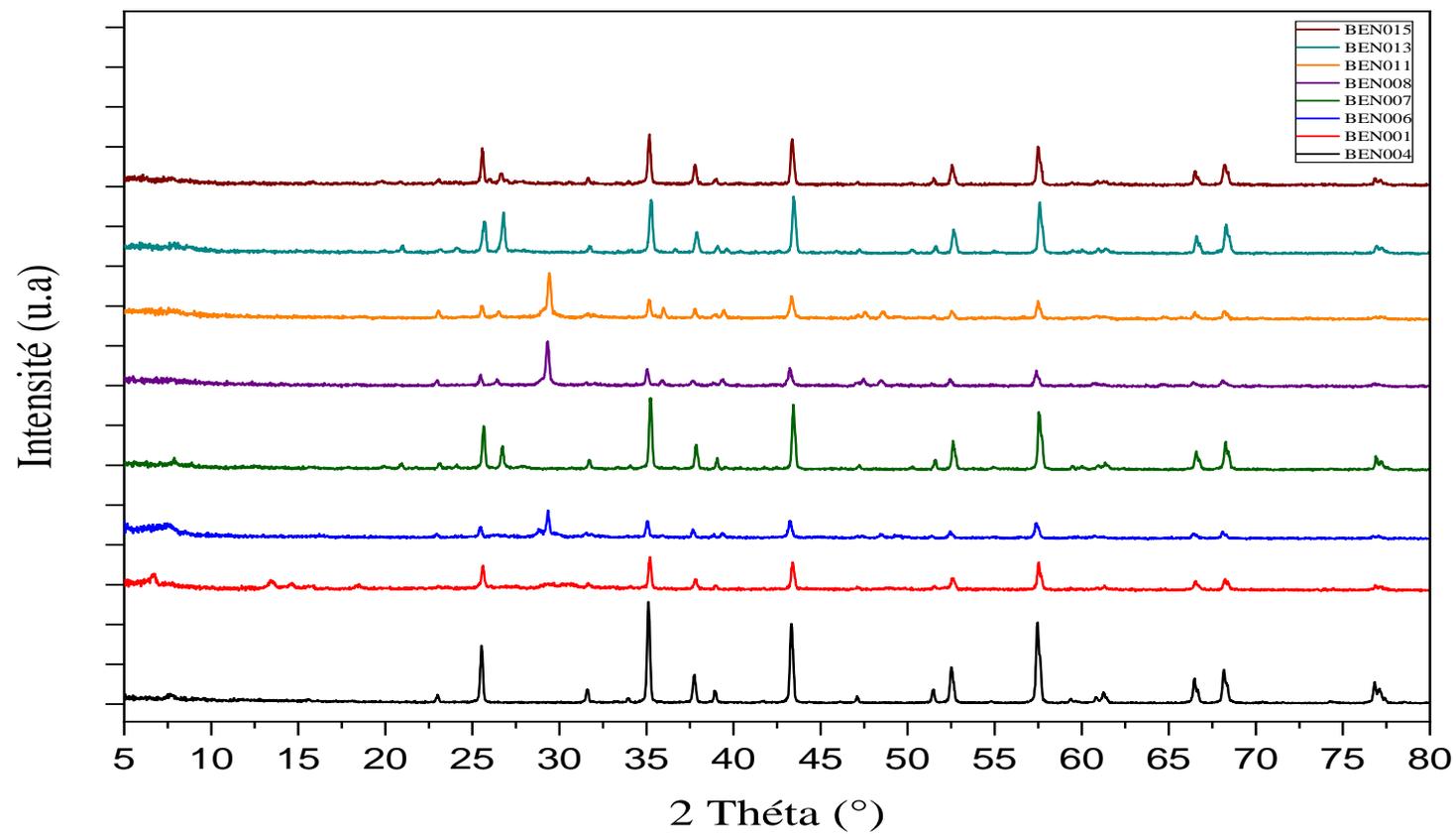


Figure 30 : Diffractogramme des rayons X de zéolithes synthétisées par diatomite brute et traitée

II. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)

II.1. Diatomite

Une comparaison des spectres IR des échantillons de diatomite brute et de diatomite purifiée est présentée à la figure 31. D'après l'article [24], les spectres IR montrent deux bandes d'absorption majeures qui ont été observées à environ 3430 et 1630 cm^{-1} . La bande à 3727 cm^{-1} est due aux vibrations d'étirement de l'eau adsorbée, et la bande à 1639 cm^{-1} représente la vibration de flexion H-O-H de l'eau. Les bandes à environ 1056 cm^{-1} reflètent les modes d'étirement asymétriques des liaisons Si-O-Si et les pics de vibration symétriques Si O Si apparaissent à environ 795 cm^{-1} .

Par rapport aux échantillon bruts, Les diatomites BEN005 et BEN003 ont une dispersion à 1630 cm^{-1} et une apparition à 1430 cm^{-1} ainsi que le pic à 872 cm^{-1} dans le cas de BEN005. L'échantillon BEN002 garde les mêmes valeurs sauf qu'une dispersion à 513 cm^{-1} . Les diatomites BEN012 et BEN014 présentent une similitude au niveau des vibrations.

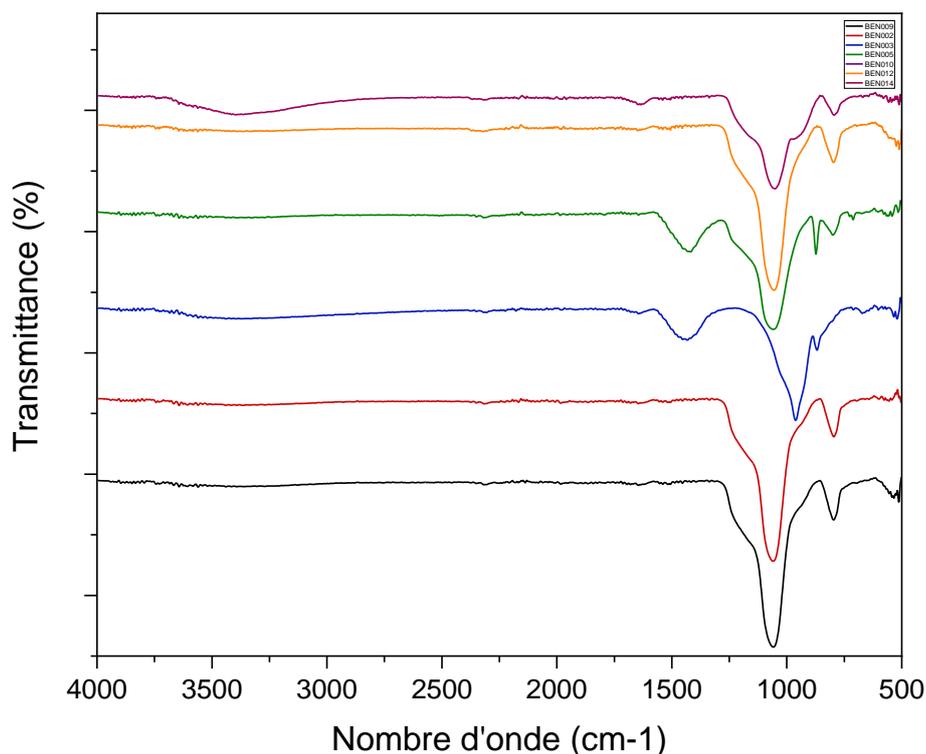


Figure 31 : Spectres infrarouge diatomite brute et traitée

II.2. Zéolithe

La figure 32 montre les spectres FTIR des zéolithes NaY synthétisées à partir de gel de silice, diatomite brute et traité comme le montre la littérature [60].

La zéolithe BEN004 synthétisée à partir de gel de silice à un nombre d'ondes de 400 cm^{-1} indiquant une vibration de flexion Si-O-Si, la bande à 542 cm^{-1} indique une vibration d'étirement Si-O de Si-O-Si, la bande à 638 cm^{-1} est attribuée à une asymétrie Si-O de vibration d'étirement de O-Si-O, la bande à 1050 cm^{-1} indique une vibration d'étirement d'asymétrie O-AL-O, aussi la bande à 1504 cm^{-1} représente une vibration de flexion Si-OH, et la bande à 3729 cm^{-1} indique une vibration d'étirement OH de Si-OH.

On observe en comparant entre l'échantillon BEN004 et BEN001 qu'il y a apparition du pic à 1643 cm^{-1} et disparition du pic à 1050 cm^{-1} est dû au changement de source de silice par une source naturelle (diatomite).

On remarque aussi que dans les échantillons BEN007, BEN013 et BEN015 une apparition de la bande à 1643 cm^{-1} et une disparition de celle à 900 cm^{-1} et 1508 cm^{-1} pour BEN007 et BEN013.

Dans le cas des échantillons BEN008 et BEN011 on a une disparition de la bande à 1050 cm^{-1} ainsi que l'apparition de la bande à 1643 cm^{-1} et 1872 cm^{-1} pour le cas de BEN008.

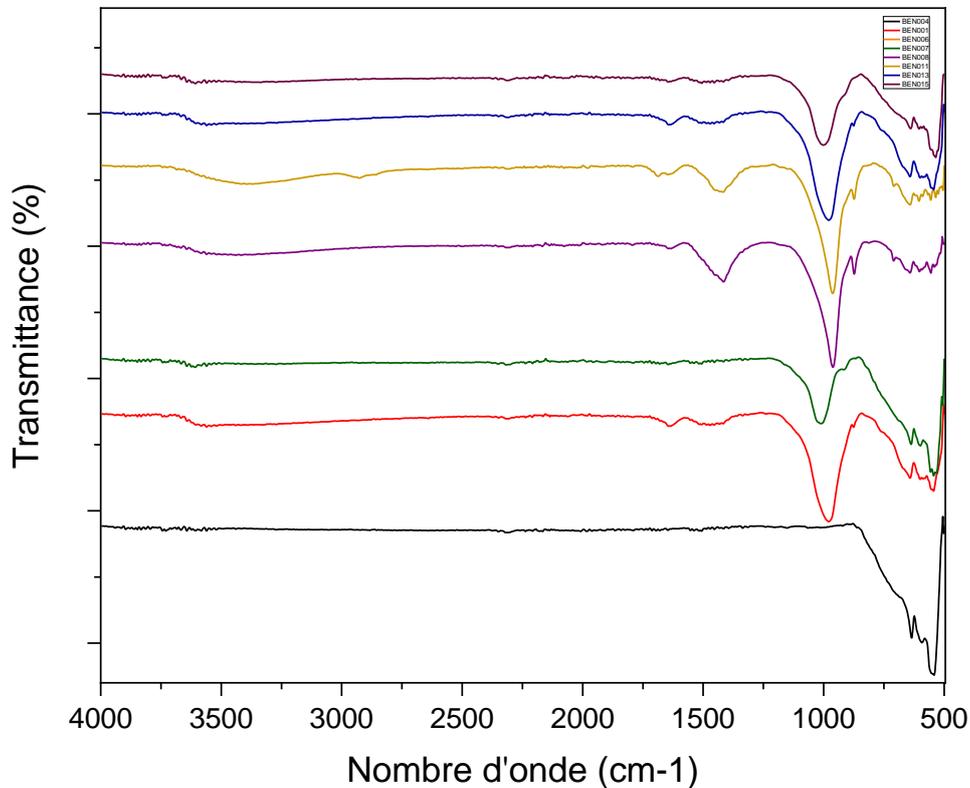


Figure 32 : Spectres infrarouge de zéolithes synthétisées par diatomite brute et traitée

Conclusion

Ce chapitre a permis de découvrir que la zéolithe a pu être synthétisée à partir de source naturelle et abondante dans la nature sans purification chimique et/ou thermique.

Les résultats DRX prouvent l'obtention de zéolithe de type Na-Y en comparant à la littérature.

Les résultats FTIR montrent la présence de toutes les bandes caractéristiques à la zéolithe Y.

Le traitement chimique et thermique améliore la cristallinité de la zéolithe obtenue.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les zéolithes sont des minéraux polyvalents d'où la raison de notre travail. Grâce à ces propriétés remarquables, ils sont appréciés dans une variété d'industries, y compris la construction, l'agriculture, l'industrie du papier et la purification de l'eau. Cela montre à quel point ils sont importants pour de nombreux aspects de la vie quotidienne et de l'industrie. La synthèse de zéolithes est traditionnellement réalisée à partir de réactifs chimiques coûteux, ce qui a motivé l'intérêt pour synthétiser la zéolithe par des sources naturelles moins chères et plus abondantes dans la nature, la synthèse de zéolithe a été effectuée par procédé hydrothermal à partir de la diatomite, ce choix s'explique par plusieurs raisons ; tout d'abord, la diatomite est un matériau moins cher et disponible en grande quantité dans de nombreuses régions, sa teneur élevée en silice (à peu près de 70 %) en fait un précurseur idéal pour la synthèse de zéolithes. De plus, sa structure poreuse et la grande surface spécifique des diatomées favorisent la formation de zéolithes avec une morphologie particulière.

Grâce à ces propriétés uniques, la diatomite joue un rôle important dans la recherche scientifique, en particulier comme soutien aux catalyseurs et à la biotechnologie. Elle est également utilisée dans l'agriculture comme absorbant, amendement du sol et agent naturel de lutte contre les parasites ; dans l'industrie alimentaire, elle sert d'agent anti-agglomérant et d'aide technologique dans la production de produits alimentaires.

Le protocole de synthèse a été fait en faisant plusieurs tests de traitements de diatomite ; attaque acide et/ou attaque basique et/ou calcination

Les résultats sont :

- La zéolithe de type Y a bien été synthétisée à partir de source naturelle brute sans purification qui est la diatomite avec des rendements plus faibles ceci est dû probablement au remplacement de la source de silice par une source naturelle
- Une cristallinité élevée de la zéolithe Y est obtenue quand la synthèse est faite avec une diatomite traitée thermiquement (BEN006).
- De même, pour une diatomite traitée chimiquement (BEN007 et BEN008).
- Les échantillons traités chimiquement et thermiquement (BEN011, BEN013 et BEN015) donne des résultats acceptables en raison de la purification de la diatomite, qui nettoie les pores des impuretés.

On conclut que la purification améliore la cristallinité de la zéolithe, néanmoins elle peut être obtenue sans traitement.

Références

Références

- [1] J. M. Moreno-Maroto, J. Alonso-Azcárate, C. Martínez-García, M. Romero, A. López-Delgado, and T. Cotes-Palomino, “Zeolitization of Diatomite Residues by a Simple Method,” *Appl. Sci.*, vol. 12, no. 21, Nov. 2022, doi: 10.3390/app122110977.
- [2] Č. Jiří, N. Petr, and E. M. Russell, *Zeolites in Catalysis: Properties and Application*. 2017.
- [3] M. Castillo Alonso and R. Kristina Birkedal, “Natural and synthetic zeolites. Synthesis of zeolite X,” 2018.
- [4] Z. Chen *et al.*, “Understanding porous materials with pair distribution functions,” *Cell Reports Physical Science*, vol. 4, no. 12. Cell Press, Dec. 20, 2023. doi: 10.1016/j.xcrp.2023.101681.
- [5] A. H. Chowdhury, N. Salam, R. Debnath, S. M. Islam, and T. Saha, “Design and fabrication of porous nanostructures and their applications,” in *Nanomaterials Synthesis: Design, Fabrication and Applications*, Elsevier, 2019, pp. 265–294. doi: 10.1016/B978-0-12-815751-0.00008-0.
- [6] X. Wang, X. Bu, and P. Feng, “Porous Inorganic Materials,” in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, Wiley, 2005. doi: 10.1002/9781119951438.eibc0264.
- [7] A. Duboin, “Écoulements de fluides complexes en présence d’interfaces dans des systèmes microfluidiques,” 2013. [Online]. Available: <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00831518>
- [8] E. C. RANGEL RAN NGEL, “SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIMIDAS POROSAS PARA APLICACIONES MEDIOAMBIENTALES,” 2014.
- [9] M. P. Attfield, *Microporous materials*, vol. 85, no. 4. Science progress, 2002. [Online]. Available: www.scilet.com
- [10] B. Naik and N. Ghosh, “A Review on Chemical Methodologies for Preparation of Mesoporous Silica and Alumina Based Materials,” *Recent Pat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 3, pp. 213–224, Sep. 2009, doi: 10.2174/187221009789177768.

- [11] S. Bubanale and M. Shivashankar, "History, Method of Production, Structure and Applications of Activated Carbon," 2017, [Online]. Available: www.ijert.org
- [12] F. Rodriguez-Reinoso and M. Molina-Sabió, "Textural and chemical characterization of microporous carbons," 1998.
- [13] X. Du and E. Wu, "Porosity of microporous zeolites A, X and ZSM-5 studied by small angle X-ray scattering and nitrogen adsorption," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 68, no. 9, pp. 1692–1699, Sep. 2007, doi: 10.1016/j.jpcs.2007.04.013.
- [14] Y. Zheng, X. Li, and P. K. Dutta, "Exploitation of unique properties of zeolites in the development of gas sensors," *Sensors*, vol. 12, no. 4, pp. 5170–5194, Apr. 2012, doi: 10.3390/s120405170.
- [15] P. Behrens, "Mesoporous Inorganic Solids," *ADVANCED MATERIALS*, 1993.
- [16] Q. N. K. Nguyen, N. T. Yen, N. D. Hau, and H. L. Tran, "Synthesis and Characterization of Mesoporous Silica SBA-15 and ZnO/SBA-15 Photocatalytic Materials from the Ash of Brickyards," *J. Chem.*, vol. 2020, 2020, doi: 10.1155/2020/8456194.
- [17] S. Bernard and P. Miele, "Polymer-derived ordered mesoporous silicon-boron-carbon-nitrogen (Si/B/C/N) ceramics," *J. Ceram. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 2, pp. 113–122, 2013, doi: 10.4416/JCST2013-00001.
- [18] H. Yang, R. Han, and F. Li, "SYNTHESIS OF MESOPOROUS γ -ALUMINA AND ITS CATALYTIC PERFORMANCE IN DICHLOROPROPANOL CYCLIZATION," 2019.
- [19] R. Liu, "An Overview of Aluminum Protective Coating Properties and Treatments," 2009.
- [20] D. S. Shevchenko, O. V. Rakhimova, and T. A. Tsyganova, "Study of the toxicity of high-silica porous glasses," in *Journal of Physics: Conference Series*, Institute of Physics, 2022. doi: 10.1088/1742-6596/2315/1/012004.
- [21] A. Inayat, B. Reinhardt, H. Uhlig, W. D. Einicke, and D. Enke, "Silica monoliths with hierarchical porosity obtained from porous glasses," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 9, pp. 3753–3764, Apr. 2013, doi: 10.1039/c2cs35304k.
- [22] M. Hasanuzzaman, A. Rafferty, M. Sajjia, and A.-G. Olabi, "Production and Treatment

- of Porous Glass Materials for Advanced Usage,” in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2016. doi: 10.1016/b978-0-12-803581-8.03999-0.
- [23] K. Rangriwatananon, A. Chaisena, and C. Thongkasam, “Thermal and acid treatment on natural raw diatomite influencing in synthesis of sodium zeolites,” *J. Porous Mater.*, vol. 15, no. 5, pp. 499–505, Oct. 2008, doi: 10.1007/s10934-007-9098-2.
- [24] Z. Sun, X. Yang, G. Zhang, S. Zheng, and R. L. Frost, “A novel method for purification of low grade diatomite powders in centrifugal fields,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 125, pp. 18–26, 2013, doi: 10.1016/j.minpro.2013.09.005.
- [25] Z. Hu *et al.*, “Pore structure and surface properties of diatomite with mechanical grinding and its influence on humidity control,” *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, vol. 58, no. 6, 2022, doi: 10.37190/PPMP/153509.
- [26] Colin S, Charles N, and Lefebvre G, “Memento Diatomite,” 2018.
- [27] O. Şan, R. Gören, and C. Özgür, “Purification of diatomite powder by acid leaching for use in fabrication of porous ceramics,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 93, no. 1, pp. 6–10, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.minpro.2009.04.007.
- [28] H. Meradi, L. Atoui, L. Bahloul, K. Boubendira, A. Bouazdia, and F. Ismail, “Characterization by Thermal Analysis of Natural Kieselguhr and Sand for Industrial Application,” in *Energy Procedia*, Elsevier Ltd, 2015, pp. 1282–1288. doi: 10.1016/j.egypro.2015.07.773.
- [29] J. Liu, X. Han, Y. Peng, X. Wang, R. Qiao, and J. Liu, “A New Purification Process of Solanesol Based on Chemically Modified Diatomite,” in *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing Ltd, Jan. 2022. doi: 10.1088/1742-6596/2160/1/012021.
- [30] P. Hatmaker, *Diatomite*. 1931.
- [31] Q. Su, Z. Deng, X. Wang, W. Jia, and Y. Niu, “Experimental Study of the Dynamic Characteristics of a New Antidrainage Subgrade Structure for High-Speed Railways in Diatomaceous Earth Areas,” *Materials (Basel)*, vol. 15, no. 2, Jan. 2022, doi: 10.3390/ma15020532.
- [32] J. Vizinet and B. De Reviere, “LES UTILISATIONS DES DIATOMÉES,” VIE MILIEU, 1995. [Online]. Available: <https://hal.sorbonne-universite.fr/hal-03052760>

- [33] M. Golomeova and A. Zendelska, "Application of Some Natural Porous Raw Materials for Removal of Lead and Zinc from Aqueous Solutions," in *Microporous and Mesoporous Materials*, InTech, 2016. doi: 10.5772/62347.
- [34] A. Chaisena and K. Rangriwatananon, "Synthesis of sodium zeolites from natural and modified diatomite," 2004.
- [35] L. A. Price, C. J. Ridley, C. L. Bull, S. A. Wells, and A. Sartbaeva, "Determining the structure of zeolite frameworks at high pressures," *CrystEngComm*, vol. 23, no. 33, pp. 5615–5623, Sep. 2021, doi: 10.1039/d1ce00142f.
- [36] S. Kulprathipanja, *Zeolites in industrial separation and catalysis*. 2010.
- [37] E. M. Henry, C. E. Ikenna, and I. L. Ganiyu, "Zeolite Synthesis, Characterisation and Application Areas: A Review," *Int. Res. J. Environ. Sci.*, vol. 6(10), 2017.
- [38] A. C. Robert, *Natural and Synthetic Zeolites*.
- [39] D. Georgiev, B. Bogdanov, K. Angelova, I. Markovska, and Y. Hristov Assen, "SYNTHETIC ZEOLITES-STRUCTURE, CLASIFICATION, CURRENT TRENDS IN ZEOLITE SYNTHESIS REVIEW," 2009. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/322211658>
- [40] A. J. Schwanke, R. Balzer, and S. Pergher, "Microporous and mesoporous materials from natural and inexpensive sources," in *Handbook of Ecomaterials*, vol. 5, Springer International Publishing, 2019, pp. 3379–3399. doi: 10.1007/978-3-319-68255-6_43.
- [41] T. Derbe, S. Temesgen, and M. Bitew, "A Short Review on Synthesis, Characterization, and Applications of Zeolites," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2021, 2021, doi: 10.1155/2021/6637898.
- [42] A. Siti and I. Binti, "SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZEOLITES FROM SODIUM ALUMINOSILICATE SOLUTION," 2007.
- [43] M. Król, "Natural vs. Synthetic zeolites," *Crystals*, vol. 10, no. 7. MDPI AG, pp. 1–8, Jul. 01, 2020. doi: 10.3390/cryst10070622.
- [44] A. R. Loiola, J. C. R. A. Andrade, J. M. Sasaki, and L. R. D. da Silva, "Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 367, no. 1, pp. 34–39, 2012, doi:

- 10.1016/j.jcis.2010.11.026.
- [45] Č. Jiří, van B. Herman, C. Avelino, and S. Ferdi, *Introduction to Zeolite Molecular Sieves*. Elsevier, 2007.
- [46] E. Drioli and L. Giorno, *Encyclopedia of Membranes*.
- [47] L. Shirazi, E. Jamshidi, and M. R. Ghasemi, “The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size,” *Cryst. Res. Technol.*, vol. 43, no. 12, pp. 1300–1306, Dec. 2008, doi: 10.1002/crat.200800149.
- [48] J. Rouquerol, P. Llewellyn, and K. Sing, “Adsorption by Clays, Pillared Clays, Zeolites and Aluminophosphates,” in *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications: Second Edition*, Elsevier Inc., 2013, pp. 467–527. doi: 10.1016/B978-0-08-097035-6.00012-7.
- [49] R. Fricke, H. L. Zubowa, M. Richter, and H. Kosslick, “Crystallization, stability and possible application of the molecular sieve cloverite,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 8, no. 3–4, pp. 549–559, 2005, doi: 10.1016/j.crci.2004.09.010.
- [50] P. S. Wheatley, J. Čejka, and R. E. Morris, “Synthesis of zeolites using the ADOR (Assembly-disassembly-organization- reassembly) route,” *J. Vis. Exp.*, vol. 2016, no. 110, Apr. 2016, doi: 10.3791/53463.
- [51] P. ROCHER, “Mémento roches et minéraux industriels. Zéolithes naturelles,” Rapport BRGM, 1995.
- [52] M. Moshoeshoe, M. Silas Nadiye-Tabbiruka, and V. Obuseng, “A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites,” *Am. J. Mater. Sci.*, vol. 2017, no. 5, pp. 196–221, 2017, doi: 10.5923/j.materials.20170705.12.
- [53] E. Cardenas, “Synthesis of zeolites from economic raw materials,” 2019.
- [54] N. Salahudeen, “A Review on Zeolite: Application, Synthesis and Effect of Synthesis Parameters on Product Properties,” *Chemistry Africa*, vol. 5, no. 6. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, pp. 1889–1906, Dec. 01, 2022. doi: 10.1007/s42250-022-00471-9.
- [55] D. BENKACI, “Caractérisation et valorisation de la diatomite de Sig (contribution à l’évaluation du potentiel industriel),” 2015. [Online]. Available: www.enp.edu.dz

- [56] W. Lutz, "Zeolite Y: Synthesis, modification, and properties - A case revisited," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2014, 2014, doi: 10.1155/2014/724248.
- [57] S. Sall *et al.*, "Diatom and Diatomite: Different Focus on Natural Media to Material Science Path," *Am. J. Anal. Chem.*, vol. 15, no. 01, pp. 1–29, 2023, doi: 10.4236/ajac.2024.151001.
- [58] M. M. Salim and N. A. N. N. Malek, "Characterization and antibacterial activity of silver exchanged regenerated NaY zeolite from surfactant-modified NaY zeolite," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 59, pp. 70–77, 2015, doi: 10.1016/j.msec.2015.09.099.
- [59] I. Susanti, S. A. Wulandari, and S. R. Rosdiana, "Synthesis of Zeolite-NaY for Methane Adsorption," *Berk. Sainstek*, vol. 10, no. 2, p. 77, 2022, doi: 10.19184/bst.v10i2.31356.
- [60] H. A. Alyosef *et al.*, "Effect of acid treatment on the chemical composition and the structure of Egyptian diatomite," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 132, pp. 17–25, 2014, doi: 10.1016/j.minpro.2014.09.001.