

# PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES ZÉOLITHES A ET X OBTENUES À PARTIR D'UN SABLE TUNISIEN ET DE DÉCHETS D'ALUMINIUM

H. Tounsi \*, S. Mseddi \*\*, S. Djemel \*

\* *Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieurs de Sfax, BP 805, 3003 Sfax, Tunisie*

\*\* *Faculté des Sciences de Sfax, 3038 Sfax, Tunisie*

(Soumis en mars 1999, accepté en juillet 1999)

**RESUME** : Des zéolithes type A et faujasite X ont été préparées à partir d'un gel d'aluminosilicate obtenu par attaque alcaline d'un sable tunisien et de déchets d'aluminium. Divers paramètres physico-chimiques susceptibles d'influencer sur la préparation des zéolithes ont été étudiés.

**Mots clés** : Sable et déchets d'aluminium, synthèse hydrothermale, zéolithe.

**ABSTRACT** : Zeolites type A and faujasites have been prepared from aluminosilicate gel obtained by alkalin attack of tunisian sand and aluminium scraps. The influence of several physicochemical parameters such as temperature, crystallisation time and alkalinity on the nature and quality of the obtained products has been investigated.

**Key words** : Sand and aluminium scraps, hydrothermal synthesis, zeolite

## I - INTRODUCTION

L'étude de la préparation des zéolithes [1-3], utilisées en adsorption, en échange d'ions et en catalyse, a connu un regain d'intérêt en raison du champ d'application prouvé et potentiel en catalyse et dans les industries pétrolières et chimiques [4, 5]. En effet, les zéolithes se distinguent des autres supports conventionnels (silice et alumine) par leurs structures poreuses formées de canaux et de cavités de tailles bien définies et par leur fort pouvoir d'échangeur d'ions [6]. Plusieurs sources de réactifs ont été essayées dans la préparation des zéolithes telles que les silicates et aluminates de sodium [7-9], la silice colloïdale [10-11] et les argiles [12]. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la préparation des zéolithes en partant d'un sable tunisien et de déchets d'aluminium. La cristallisation hydrothermale d'un gel d'aluminosilicate préparé à partir d'une solution de silicate de sodium provenant de l'attaque alcaline du sable et d'une solution d'aluminate de sodium obtenue par dissolution de copeaux d'aluminium dans une solution de soude, a été adoptée pour la préparation de ces solides microporeux.

## II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### II.1 - Préparation des échantillons

Le sable utilisé provient d'un gisement localisé dans la région de Feriana (gouvernorat de Kasserine à l'Ouest de la Tunisie). Il a une composition chimique particulière (Tabl. I) et une granulométrie permettant de le classer dans la catégorie des sables fins [13].

**Tableau I :** Composition chimique du sable [13]

Constituant	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	Cl <sup>-</sup>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Perte au feu
% massique	94,51	0,63	1,5	0,023	0,55	0,055	0,017	2,69	0,049	1,69

L'attaque alcaline du sable donne un sol de métasilicate de composition donnée dans le tableau II. La dissolution du sol dans l'eau nous a permis de préparer les solutions de silicate de sodium.

**Tableau II :** Composition chimique du sol

Constituant	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	MgO	CaCO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
% massique	20	21,1	58	0,0017	0,0095	0,01	0,025

Les copeaux d'aluminium que nous avons utilisés proviennent de deux sources de déchets industriels. Le choix de ces copeaux est lié essentiellement à leurs compositions (Tabl. III).

**Tableau III :** Compositions chimiques des déchets D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub>

Constituant	Al	Fe	Si	Ni	Mg	Mn	Zn	Cr	Cu	Pb
% massique de D <sub>1</sub>	99,3	0,44	0,15	0,1	0,069	0,01	<0,15	<0,03	<0,01	<0,03
% massique de D <sub>2</sub>	95,35	0,85	0,91	0,15	1,95	0,06	<0,15	<0,03	0,8	<0,03

L'attaque alcaline de ces déchets d'aluminium nous a permis de préparer la solution d'aluminate de sodium.

Le mélange de la solution de silicate de sodium et celle d'aluminate conduit à un gel. Ce dernier est homogénéisé puis chauffé à une température bien déterminée. La phase solide récupérée est lavée plusieurs fois à l'eau distillée puis séchée à 100°C pendant 24 heures et enfin calcinée sous flux d'air à 500°C pendant 10 heures. Les conditions retenues pour la préparation des différents échantillons sont regroupées dans le tableau IV.

**Tableau IV :** Conditions de synthèse des zéolithes Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub> et Z<sub>4</sub>

Echantillons préparés	[SiO <sub>2</sub> ] (mol.l <sup>-1</sup> )	[NaOH] (mol.l <sup>-1</sup> )	Si/Al	Température (°C)	Temps (j)	Source d'aluminium
Z <sub>1</sub>	0,1	3	1	60	3	D <sub>1</sub>
Z <sub>2</sub>	0,1	3	1	60	3	D <sub>2</sub>
Z <sub>3</sub>	0,1	0,1	7	60	14	D <sub>1</sub>
Z <sub>4</sub>	0,1	0,1	7	60	14	D <sub>2</sub>

## II.2 - Caractérisation des échantillons

La composition chimique des différents échantillons a été déterminée par analyse chimique. Leur caractérisation physico-chimique a été étudiée, en utilisant différentes techniques. Un diffractomètre SEIFFERT-XRD 3000 TT automatisé et équipé d'un goniomètre  $\theta-\theta$  et d'un tube à anticathode de cuivre ( $K_{\alpha} = 1,540598$ ) a été utilisé pour l'identification des échantillons préparés ainsi que leur cristallinité. La morphologie et la taille des cristaux obtenus ont été observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type PHILIPS-XL 30. Les surfaces spécifiques des échantillons et leurs volumes poreux ont été déterminés par B.E.T. (ASAP 2000 micrométries automatisées). Un spectromètre infra-rouge SHIMADZU IR 470 a été également utilisé pour caractériser les différentes vibrations zéolithiques.

## III - RESULTATS ET DISCUSSIONS

### III.1 - Caractérisation physico-chimique

L'analyse chimique des échantillons montre un rapport Si/Al = 1 pour les échantillons Z<sub>1</sub> et Z<sub>2</sub> et 1,5 pour l'échantillon Z<sub>3</sub> (Tabl. V).

Tableau V : Analyses chimiques des zéolithes Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> et Z<sub>3</sub>

% massique Zéolithes	Si	Al	Na	H <sub>2</sub> O	Fe	Ni	Mg	Si/Al
Z <sub>1</sub>	13,41	11,21	10,93	24,46	*	*	*	1,15
Z <sub>2</sub>	12,72	11,32	10,25	23,82	*	*	*	1,08
Z <sub>3</sub>	15,81	10,39	11,15	27,23	*	*	*	1,48

\* inférieur à la limite de détection.

Les diffractogrammes X montrent des raies fines caractéristiques d'une structure cristalline relative à des zéolithes type A pour les échantillons Z<sub>1</sub> et Z<sub>2</sub> et faujasite pour Z<sub>3</sub>, Z<sub>4</sub> (Fig. 1 et 2) [14-15].

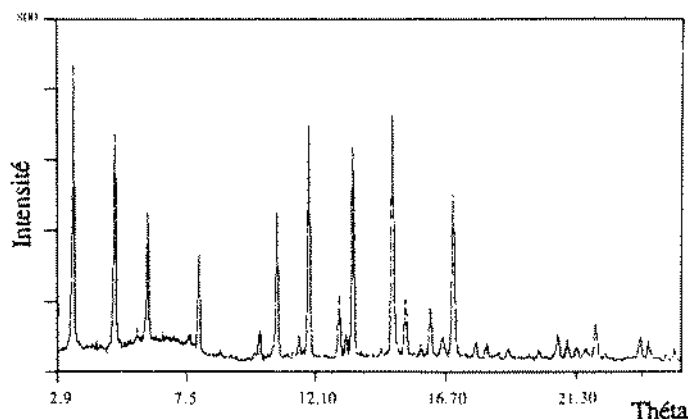


Figure 1 : Diffractogramme des rayons X de la zéolithe Z<sub>1</sub>

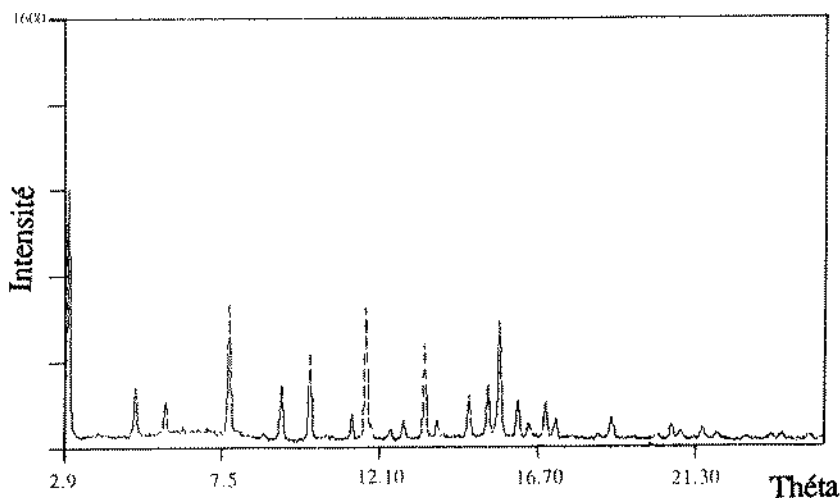


Figure 2 : Diffractogramme des rayons X de la zéolithe Z<sub>4</sub>

La forme cubique des cristaux des échantillons Z<sub>1</sub> et Z<sub>2</sub> (taille comprise entre 2 et 5  $\mu\text{m}$ ) est caractéristique des zéolithes A [1, 2], (Fig. 3) alors que la forme octaédrique des cristaux de taille, comprise entre 2 et 4  $\mu\text{m}$ , est typique d'une faujasite, cas des zéolithes Z<sub>3</sub> et Z<sub>4</sub> (Fig. 4) [1, 2, 14].

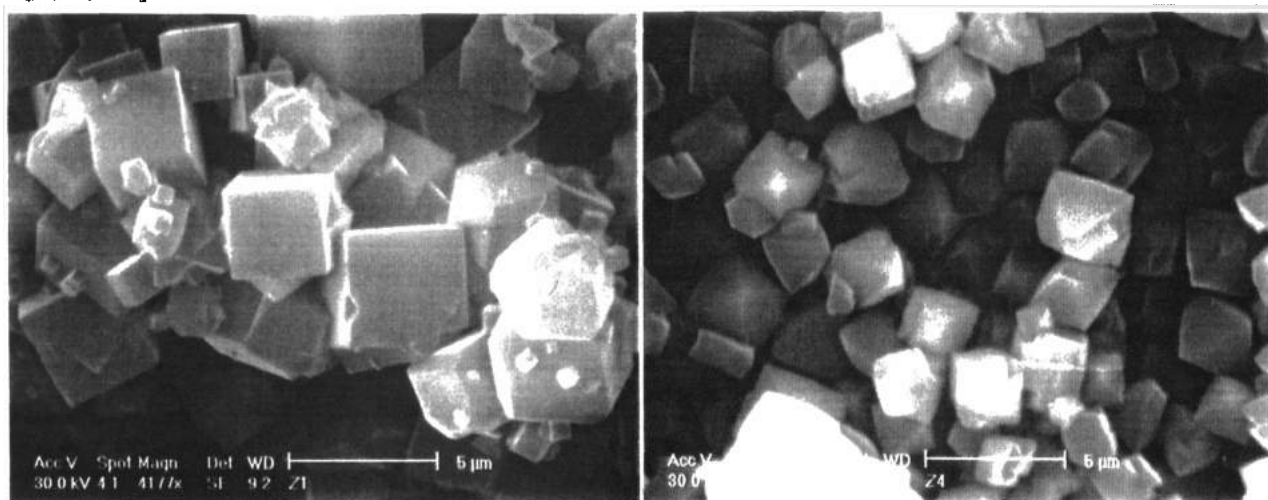


Figure 3 : Micrographie par M.E.B. de la zéolithe Z<sub>1</sub> Figure 4 : Micrographie par M.E.B. de la zéolithe Z<sub>4</sub>

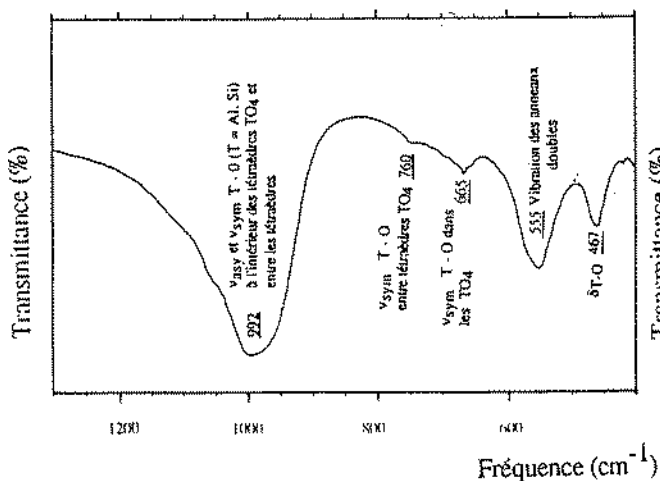
Ces deux structures zéolithiques ont été confirmées par spectroscopie infra-rouge. Les bandes de vibration caractéristiques des zéolithes type A et X ont été observées (Fig.5 et 6) [16].

Les isothermes d'adsorption type I [17] confirment la structure microporeuse de ces deux types de zéolithes X et A (Fig. 7).

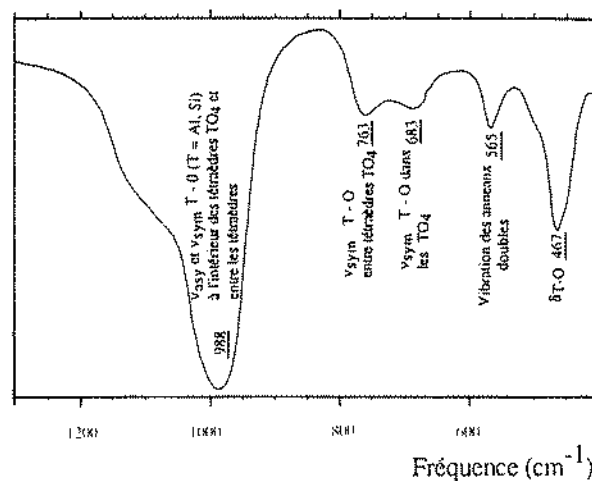
Les surfaces spécifiques des zéolithes Z<sub>1</sub> et Z<sub>3</sub> ainsi que leurs volumes microporeux sont donnés dans le tableau VI. L'aire B.E.T. et le volume poreux de la zéolithe Z<sub>1</sub> sont anormalement faibles. C'est également le cas mais de façon beaucoup moins marquée pour la zéolithe Z<sub>3</sub>.

**Tableau VI :** Aires spécifiques et volumes microporeux des zéolithes Z<sub>1</sub> et Z<sub>3</sub>.

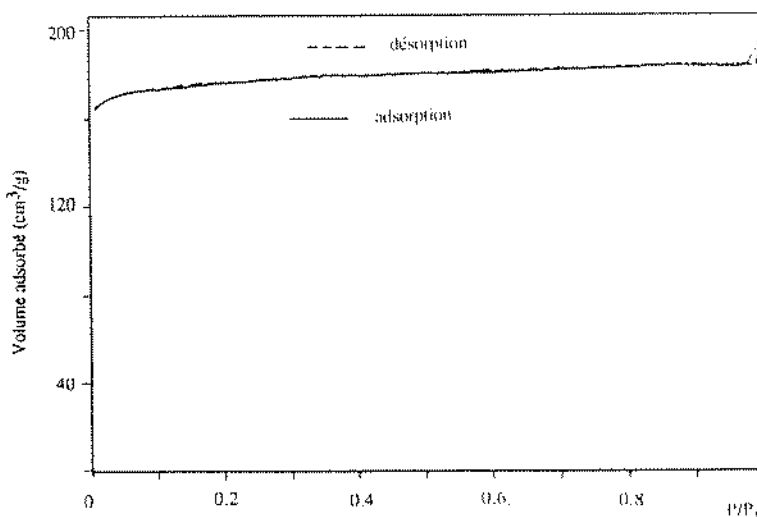
	Z <sub>1</sub>	Z <sub>3</sub>
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	11,4	486
V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	0,007	0,256



**Figure 5 :** Spectre IR de la zéolithe Z<sub>1</sub>



**Figure 6 :** Spectre IR de la zéolithe Z<sub>4</sub>



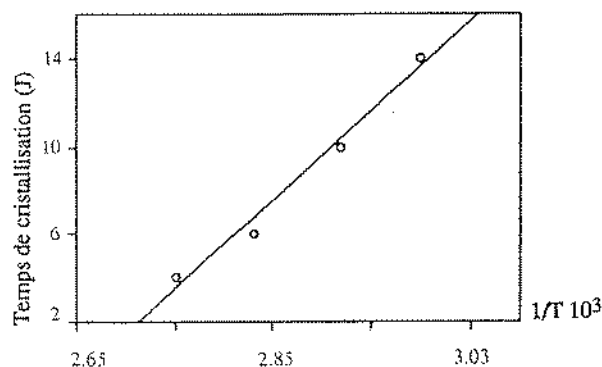
**Figure 7 :** Isotherme d'adsorption-désorption de Z<sub>3</sub>

### III.2 - Etude de l'influence de quelques paramètres

- Effet de la température

La cristallisation des zéolithes Z<sub>1</sub> et Z<sub>4</sub> (A et X) a été étudiée à des températures comprises entre 60 et 90°C pour une composition constante des mélanges initiaux (Fig. 8).

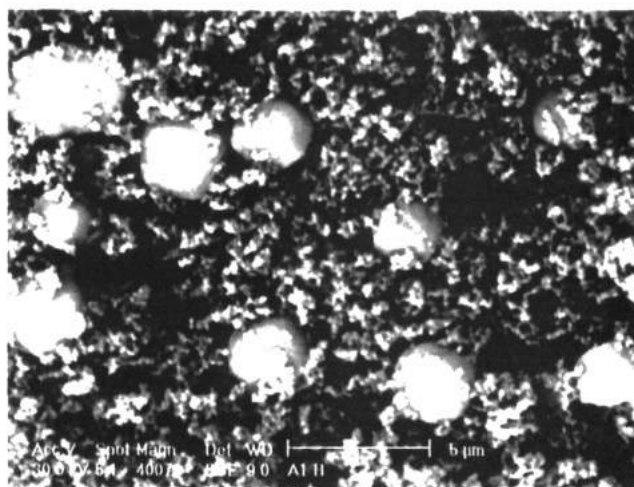
Le temps de cristallisation diminue avec l'augmentation de la température. L'effet de la température sur la cinétique de cristallisation résulte de l'intervention de deux phénomènes à savoir l'accélération de la condensation des espèces silicoaluminatées à la surface des cristaux en cours de croissance et l'augmentation de la solubilité des espèces dans le milieu ce qui accroît la disponibilité des unités de croissance avec l'augmentation de la température [1, 2, 8].



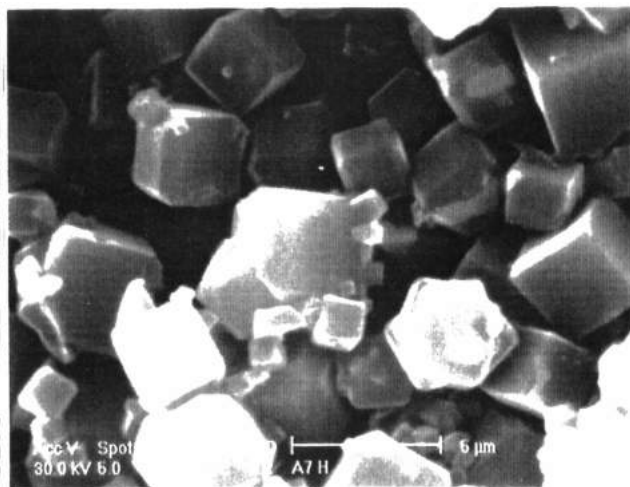
**Figure 8 :** Temps de cristallisation de la zéolithe  $Z_4$  (X) en fonction de l'inverse de la température absolue

• Influence du temps de séjour sur la stabilité des zéolithes

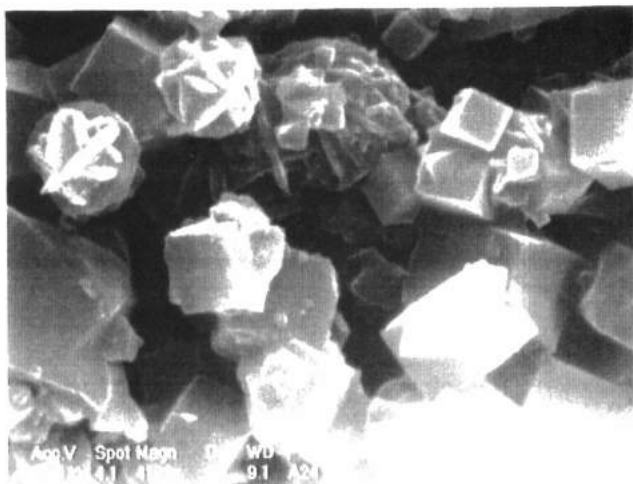
L'influence de ce paramètre a été étudiée à 90°C avec une composition constante du mélange de départ. Les résultats reportés dans les figures 9, 10 et 11 révèlent que la cristallisation de la zéolithe  $Z_1$  (A) commence dès la première heure et s'achève au bout de 7 heures, tandis que la zéolithe  $Z_3$  (X) est obtenue après 4 jours. Un séjour prolongé dans le mélange réactionnel a pour conséquence la conversion des zéolithes X et A en une autre zéolithe plus stable dite hydrosodalite HS. Ceci est conforme à la règle d'Ostwald [18] et se manifeste surtout dans le cas des produits à structure complexe.



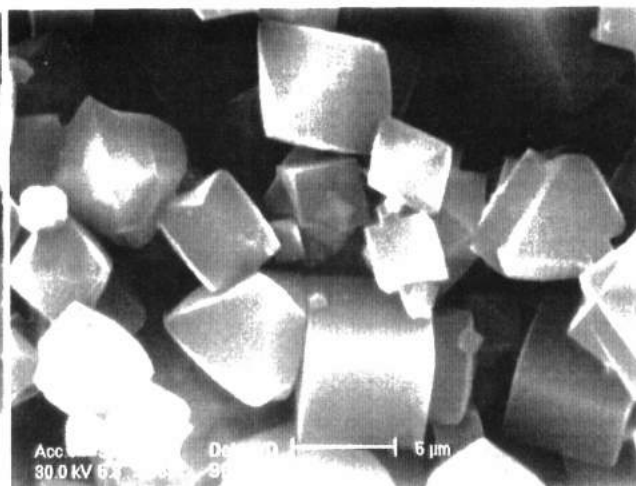
**Figure 9 :** Micrographie par M.E.B. de la zéolithe  $Z_1$  (1 h)



**Figure 10 :** Micrographie par M.E.B. de la zéolithe  $Z_1$  (7 h)



**Figure 11** : Micrographie par M.E.B. de la zéolithe Z<sub>1</sub> (24 h)



**Figure 12** : Micrographie par M.E.B. de la zéolithe Z<sub>5</sub>

• Influence de l'alcalinité du milieu

L'effet de l'alcalinité du milieu a été étudié à la température 90°C pour différentes concentrations en NaOH (0,1 ; 0,5 et 3 M) et pour la même concentration en silice  $[\text{SiO}_2] = 0,1 \text{ M}$  et le même rapport  $\text{Si/Al} = 1$  (Tabl. VII).

**Tableau VII** : Influence de l'alcalinité du milieu sur la nature de la zéolithe obtenue

Zéolithes préparées	$[\text{SiO}_2] \text{ M}$	Si/Al	$[\text{NaOH}] \text{ M}$	Temps	Zéolithes obtenues
Z <sub>1</sub>	0,1	1	3	7 h	A
Z <sub>5</sub>	0,1	1	0,5	4 j	A + X
Z <sub>3</sub>	0,1	1	0,1	4 j	X

L'alcalinité du milieu réactionnel influe sur la nature de la zéolithe obtenue et sur la vitesse de cristallisation [8, 19]. Les ions hydroxydes agissent en augmentant soit la vitesse de réaction de condensation des espèces aluminosilicatées soit la concentration de ces dernières par dissolution du gel. L'alcalinité du milieu contrôle la formation de l'une des zéolithes A ou X. En effet, une forte alcalinité ( $[\text{NaOH}] = 3 \text{ M}$ ) favorise la formation de la zéolithe type A et une faible ( $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ M}$ ) la zéolithe X. Une alcalinité intermédiaire ( $[\text{NaOH}] = 0,5 \text{ M}$ ) donne naissance à un mélange de zéolithes A et X (Fig. 12).

## CONCLUSION

Des zéolithes type A et faujasite X ont été préparées à partir d'un sable tunisien et de déchets d'aluminium. L'attaque alcaline du sable conduit à la formation d'un sol de métasilicate qui a servi à la préparation de la solution de silicate. La solution d'aluminate a été préparée par dissolution de copeaux d'aluminium dans une solution de soude de concentration bien déterminée. La cristallisation hydrothermale du gel d'aluminosilicate obtenu par mélange des deux solutions ainsi préparées donne les zéolithes A et X d'une grande pureté malgré les impuretés des produits de départ (sable et déchets d'aluminium).

La cristallisation et la nature des zéolithes préparées dépendent de la température, de l'alcalinité de la solution et du temps de cristallisation.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R.M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London, 1982.
- [2] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and son's, New York, 1974.
- [3] M.E. Davis, *Industrial Engineering of Chemical Research*, 1991, 30, 1675.
- [4] J. Cornier, J.M. Popa, M. Gubelmann, *L'actualité chimique*, Nov.-Déc.1992, 405.
- [5] D.E.W. Vaughan, N.Y. Chen, T.F. Degnan, *Chem. Eng. Progr.*, 1988, 25.
- [6] R.P. Townsend, *Pure and App. Chem.*, 1986, 58, 10, 1359.
- [7] H. Lechert, H. Hacirek, *Zeolites*, 1991, 11, 720.
- [8] F. Hamadi, A. Bengueddech, Z. Derrich, F. Fajula, F. Diringa, *J.S.C.T.*, 1993, 6, 373.
- [9] G.H. Kuhl, *Zeolites*, 1987, 7, 451.
- [10] S.Narayan, A. Sultana, K. Krishna, P. Meriaudeau, C. Naccache, *Catl. Lett.* 1995, 34, 129.
- [11] T. Chatelin, J. Fatarn, M. Soulard, J.L. Gith, P. Schulz, *Zeolites*, 1988, 15, 90.
- [12] A. Dyer, *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley, Chishester, 1988.
- [13] J. Bouaziz, B. Elleuch, R. El Gharbi, *J.S.C.T.*, 1993, 6, 441.
- [14] R. Szostak, *Hand book of Molecular Sieves*, Van Nostand, Reinhold, New York, 1992.
- [15] H. Robson, *Microporous Materials*, 1998, 22, 551.
- [16] F. Bauer, E. Geidel, Ch. Penker, W. Pitz, *Zeolites*, 1996, 17, 278.
- [17] Brunauer, Deming, Teller, *J.A.C.S.*, 1940, 62, 1723.
- [18] J.F. Robin, D. O'Hare, *J. Chem. Soc. Dalton, Trans*, 1998, 17, 3133.
- [19] P. Caullet, J.L. Guth, G. Hurtrez, R. Wey, *Bull. Soc., Chim., Fran.*, 1981, 778, 257.