

## Sommaire

<b>Introduction Générale</b> .....	1
<b>CHAPITRE 1: Etude bibliographique</b> .....	3
1. Silicate .....	4
2. Les Polysilicate.....	4
3. Aluminosilicate.....	7
3.1. Al-Magadiite .....	8
3.2. Les Zéolithes.....	8
3.2.1. Définition .....	8
3.2.2. Structure.....	8
3.2.3. Classification Des Zéolithes .....	11
3.2.4. Synthèse Des Zéolithes.....	15
3.2.4.1. Mécanisme de synthèse .....	15
3.2.5. Principaux Facteurs Influant La Synthèse Des Zéolithes .....	22
3.2.5.1. Nature des réactifs .....	22
3.2.5.2. Agitation .....	22
3.2.5.3. Rôle et nature des agents structurants.....	23
3.2.5.4. Température et durée de synthèse.....	24
3.2.6. Principales Applications Des Zéolithes .....	25
3.2.6.1. Echange ionique .....	25
3.2.6.2. Adsorption .....	27
3.2.6.3. Séparation .....	29
3.2.6.4. Catalyse .....	29
4. Principe de la modélisation moléculaire .....	30
4.1. Méthodes Ab initio .....	32
4.1.1 Généralités .....	32
4.1.2.Approximation Born Oppenheimer.....	33
4.1.3. Approximation Hartree-Fock (HF) .....	34
4.1.3.1 Approximation “Post-Hartree-Fock” (HF) .....	38
4.1.4. Théorie de la fonctionnelle de densité DFT .....	39
4.1.4.1. Densité électronique .....	39
4.1.4.2. Théorèmes de Honenberg-Kohn .....	40
4.1.4.2..Trou d’échange et e corrélation.....	43
4.1.4.3. Approximation en D.F.T .....	44
4.1.4.3.1. Approximation locale de la densité (LDA).....	44
4.1.4.3.2. Introduction du terme de spin .....	45
4.1.4.3.3. Introduction d’un gradient à l’approximation locale .....	46
4.1.4.4. Fonctionnelles hybrides pour le calcul moléculaire .....	47
4.1.4.5. Bases utilisées dans le calcul moléculaire.....	49
4 . 2. Stratégie .....	52
4 . 2. 1. Bases d'orbitales atomiques .....	52
4 . 2. 3. Fonctions de base.....	53
4.3. Avantages et inconvénients des méthodes de Chimie Quantique.....	54

## **Chapitre II: Protocoles et techniques de caractérisation et Modélisation moléculaire... 56**

II.1.Sources des réactifs utilise .....	57
II.2. Protocole de synthèse zéolithe/composite.....	59
II.3 Protocole de l'échange ionique .....	59
II.4.Techniques de caractérisation .....	60
II.4.1 Diffraction des rayons X.....	60
II.4.1.1 Principe .....	60
II.4.1.2 Appareillage.....	61
II.4.2 Analyses par microsonde électronique (EDAX) .....	62
II.4.3 Spectroscopie infrarouge .....	62
II.4.3.1 Principe .....	62
II.4.3.2 Appareillage.....	63
II.4.4 Analyses Thermiques et Thermogravimétrie.....	64
II.4.4 .1 Analyse Thermique Différentielle.....	64
II.4.5 Analyse Thermogravimétrie (ATG).....	64
II 5: Modélisation moléculaire .....	66
II.6 Calcul Théorique.....	67
II.6.1 Introduction.....	67
II.6.2. Méthode de calcul .....	67
II .7.Moment dipolaire .....	70
II .7.1. Définition d'une molécule à caractère dipolaire .....	70
II.8.Conclusion.....	71

## **Chapitre III: Caractérisation des matériaux préparés..... 73**

III .1.Introduction .....	74
III .2.Synthèse en absence de structurant organique.....	75
III .2.2. Analyse par diffraction de rayons X .....	76
III .2.3. Spectroscopie infrarouge (FTIR) .....	77
III .2.4.Microscopie électronique à balayage (MEB).....	78
III .2.5. Spectres de transmission UV-visibles .....	78
III .2.6.Analyse thermogravimétrie .....	79
III .2.7.Analyse chimique par microsonde électronique (EDAX).....	80
III .3 . Synthèse en présence du structurant organique Zur-N .....	82
III .3.1.Analyse par diffraction de rayons X .....	82
III .3 .2. Microscopie électronique à balayage .....	84
III .3. 3Analyse thermogravimétrie de l'échantillon Zur1 .....	85
III .4. Synthèse en présence du structurant organique R1-N .....	86
III .4. 1Effet structurant .....	86
III .4. 2. Influence du rapport SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	88
III .5. Conclusion .....	91

## **Chapitre IV: Caractérisation de la phase A..... 92**

IV .1. Analyse par diffraction de rayons X.....	93
IV .2. Spectroscopie infrarouge (FTIR) .....	95
IV.3 Microscopie électronique à balayage de l'échantillon Z5 .....	96
IV .4 Spectres de transmission UV-visibles: .....	98
IV .5.Analyse thermogravimétrie : .....	98

<b>Chapitre V: Préparation Et Application biologique pour les matériaux Al-Magadiite-Cu préparés</b> .....	100
V. Introduction.....	101
V.2. Préparation et Caractérisation des matériaux AL-magadiite-Cu .....	103
V.2.1. Techniques de caractérisation.....	103
V.2. 1. 1. Diffraction de rayons X (DRX) .....	103
V.2. 1. 2. Analyses chimique EDX .....	105
V.2. 1. 3. Spectroscopie infrarouge (FTIR) .....	108
V.2. 1. 4. Spectres de transmission UV-visibles des matériaux échanges magadiite-Cu ...	109
V.3. Les matériaux composites antibactériens .....	110
V.3.1 Les catégories des matériaux antibactériens composites .....	110
V.3.2 Test biologique .....	110
V.3.2 1 test Halo.....	111
V.3. 3 Les mécanismes proposés des matériaux antibactériens .....	112
V.4. Application biologique pour les matériaux Al-Magadiite-Cu préparés .....	112
V.4.1 Préparation du milieu de croissance bactérien.....	112
V.4.2 Propriétés antibactériennes .....	112
V.4.3 Conclusion .....	114
<b>Conclusion Générale</b> .....	116
<b>Références</b> .....	119

# INTRODUCTION GENERALE

## INTRODUCTION GENERALE

La synthèse des zéolithes nécessite la présence d'un agent structurant inorganique (cations alcalins ou alcalino-terreux) ou organique (amines, amines quaternaires, alcools, éther-couronne, polymères à faible degré de polymérisation etc.). Le choix du structurant organique représente une voie très importante pour synthétiser de nouvelles zéolithes et reste encore, en grande partie, basée sur l'intuition des chercheurs. C'est pour cette raison que l'utilisation de nouveaux structurants dérivés de substances organiques ayant déjà conduit à l'obtention de zéolithes semble être, en l'état actuel des connaissances, une voix réaliste pour élaborer de nouvelles topologies de charpente Zéolithiques

Dans le présent travail, des agents structurants inédits et modélisée par le calcul AB-initio utilisent la méthode de D.F.T afin de déterminer leurs rôles structurant organiques. Ils sont ensuite utilisés dans la synthèse hydrothermale des nouveaux aluminosilicates

Ce travail s'articule autour de cinq chapitres présentés de la manière suivante:

- Le premier chapitre est une étude bibliographique exhaustive sur les aluminosilicates type Al-magadiite et zéolithe (structure, synthèse, classification et applications.) et sur la modélisation moléculaire (principe, méthodes AB-initio telles que la méthode de calcul DFT et les bases utilisées dans le calcul moléculaire)
- Le deuxième chapitre sera consacré à la description des méthodes d'analyses utilisées dans ce travail. Ils sont aussi décrits dans ce chapitre les méthodes et protocoles de synthèse, d'échange ionique et d'intercalation ainsi que les réactifs utilisés. Il décrit aussi la modélisation moléculaire des molécules d'agents structurants utilisés dans la préparation de ces aluminosilicates.
- Le troisième chapitre est consacré à la synthèse et la caractérisation des aluminosilicates obtenus en absence et en présence des agents structurant et à l'optimisation des paramètres de synthèse de ces matériaux.
- Le quatrième chapitre décrit les principaux résultats obtenus concernant la synthèse et la caractérisation de la phase inconnue A.
- Le cinquième chapitre est consacré aux principaux résultats concernant l'évaluation des propriétés biologiques des matériaux composites Cu-Al-magadiites.

# **Chapitre I : Partie bibliographique**

# Chapitre I : Partie bibliographique

## 1. Silicates

Les silicates constituent la famille de minéraux les plus abondants à la surface de la terre. Ils sont des composés chimiques naturels contenant du silicium, de l'oxygène et un ou plusieurs ions métalliques comme : aluminium, baryum, calcium, magnésium, potassium, sodium ou zirconium. Avec l'oxyde de silicium, ils construisent environ 90% de la lithosphère [1]. Selon les conditions de leur formation, elles peuvent se produire dans de nombreuses formes géologiques et chimiques. Les silicates peuvent être trouvés dans la plupart des minéraux rocheux communs tels que le quartz, le mica ou, récemment populaire en raison de ses propriétés dangereuses pour la santé l'amiante. Ils sont également un ingrédient essentiel des roches, par exemples; argiles, schistes et grès.

### 1.1 Structure de silicate :

La première classification des silicates, basée sur la théorie de l'acide silicique de la constitution des silicates a été faite en 1811 [2]. Selon l'auteur, il y a quatre groupes de silicates: ortho, méta, di, ou trisilicates nommés d'après l'acide dont ils sont théoriquement dérivés. De nos jours, ils sont également classés selon leur structure cristalline.

Les silicates sont des matériaux cristallins semblables à des sels avec des cations métalliques et divers types d'anions silicatés. Chaque atome de silicium dans un silicate est coordonné de manière tétraédrique par des atomes d'oxygène.

## 2. Les polysilicates :

Les polysilicates lamellaires constituent une très vaste famille de minéraux au sein des silices lamellaires. Exempts d'aluminium et de feuillet hydroxyde, ils forment un groupe de minéraux rare dans la nature. L'intérêt porté aux silices lamellaires repose en particulier sur leur facilité de synthèse [3] [4].et leur stabilité structurale en présence de solvants acides[5] [6] Ce groupe de minéraux, potentiellement valorisable en catalyse ou dans des systèmes détergents, possède des propriétés physico-chimiques d'intercalation qui leur confèrent notamment une importante capacité d'échange ionique. On considère classiquement que cette famille de minéraux possède cinq représentants dans le tableau de formule générale  $\text{Na}_2\text{O} \cdot (4-22) \cdot \text{SiO}_2 \cdot (5-10) \text{H}_2\text{O}$  la kenyaite, la magadiite, la makatite, la kanemite, ilerite (aussi connu sous le nom d'octosilicate) [7].

Parmi ces espèces, la magadiite est le représentant le plus connu et le minéral dont les potentialités d'applications sont les plus explorées.

**Tableau1.1** : Formule des cinq silices lamellaires hydratées [7].

polysilicates lamellaires	Formule
Makatite	$\text{Na}_2\text{O}.4\text{SiO}_2.5\text{H}_2\text{O}$
Kanemite	$\text{Na}_2\text{O}.4\text{SiO}_2.7\text{H}_2\text{O}$
Octosilicate	$\text{Na}_2\text{O}.8 \text{SiO}_2.9\text{H}_2\text{O}$
Magadiite	$\text{Na}_2\text{O}.14 \text{SiO}_2.10\text{H}_2\text{O}$
Kenyaite	$\text{Na}_2\text{O}.22 \text{SiO}_2.10\text{H}_2\text{O}$

Les polysilicates lamellaires peuvent être synthétisés au laboratoire en utilisant un procédé hydrothermal. La première synthèse d'un polysilicate effectuée a été celle de l'octosilicate de sodium réalisée par McCulloch en 1952 [8]. Il l'a préparée en mélangeant 15 parties de gel de silice, 3,6 parties d'hydroxyde de sodium et 30 parties d'eau. Les ingrédients ont été placés dans une ampoule en pyrex scellée qui a été chauffée à 100°C pendant quatre semaines. À son insu, le même auteur avait aussi réussi la synthèse de la magadiite et de la kenyaite avant même leur découverte.

En utilisant un procédé similaire et en prenant bien soin de modifier les rapports relatifs de silice, de base et d'eau, Lagaly a procédé à la synthèse de la magadiite en 1975. Ainsi, il a préparé un mélange de 9 moles de gel de silice, 2 moles d'hydroxyde de sodium et 75 moles d'eau. Le mélange a été chauffé à 100°C pendant quatre semaines.

Ce procédé hydrothermal est toujours très populaire de nos jours pour la synthèse des polysilicates. Par contre les conditions expérimentales ont été légèrement modifiées de façon à réduire le temps de réaction. C'est en augmentant la température de la réaction que ce dernier peut être considérablement réduit. Ainsi la synthèse de la magadiite est plus fréquemment effectuée à une température de 175°C. Le temps nécessaires est alors de 19heures [9][10]

Les modifications dans les rapports des différents réactifs sont en accord avec la composition de chacun des polysilicates. Aussi, on observe que plus la teneur en Si est élevée plus l'épaisseur de la couche de silicate est importante. Le tableau 2.1 montre la formule chimique et l'espacement basal (qui est défini comme étant la somme de l'épaisseur d'une couche et de l'espace inter lamellaire) de chacun des polysilicates.

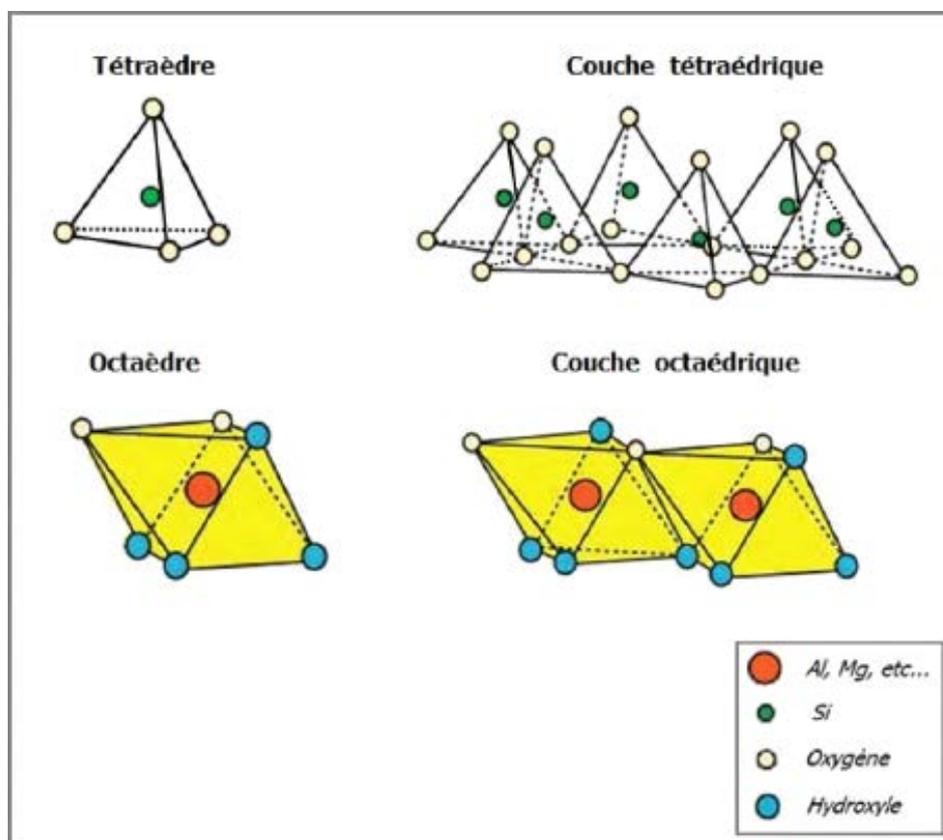
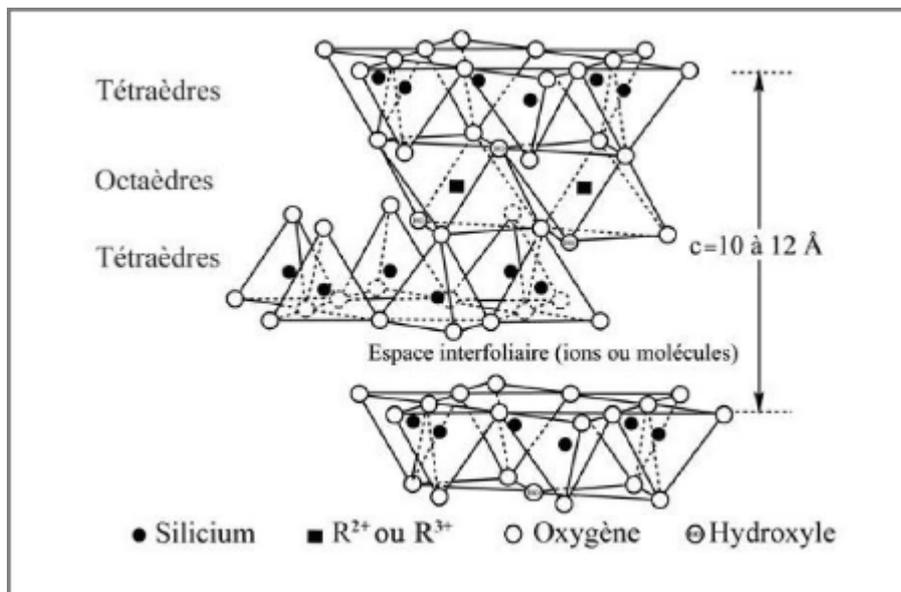
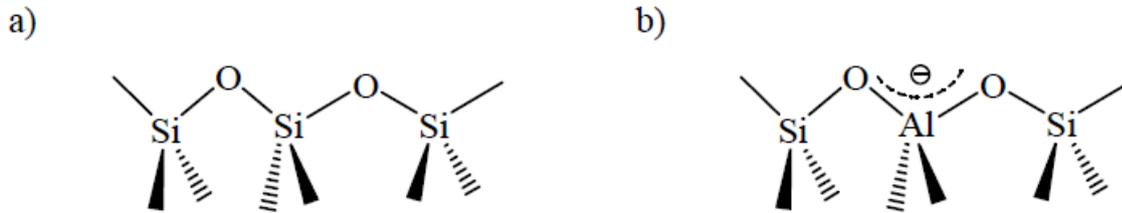


Figure 1.2 structures chimique et l'espace basal des polysilicates

### 3. Les Aluminosilicates:

Lorsque certains des ions  $\text{Si}^{+4}$  des silicates sont remplacés par des ions  $\text{Al}^{+3}$  au cœur de tétraèdre d'aluminium, la charge doit être équilibrée par d'autres ions positifs tels que les ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Ca}^{+2}$ . (**Figure 1.2**). La classe de minéraux contenant de l'oxyde d'aluminium et de l'oxyde de silicium s'appelle des Aluminosilicates,



**Figure 1.2 :** (a) chaînes de tétraèdres (b) ion  $\text{Al}^{3+}$  remplacer un ion  $\text{Si}^{4+}$  dans les chaînes de tétraèdres.

Le groupe Al-magadiite et les zéolithes sont des aluminosilicates typiques au sens de cette définition

#### 3.1 Al-magadiite :

La magadiite est un silicate de sodium hydraté naturel [11] découvert dans le lac Magadii (Kenya). Sa composition chimique a été établie comme suit:  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{26}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [12]. Sur la base de diverses techniques de diffraction (DRX) et spectroscopiques (RMN, IR et Raman), il a été supposé que chaque couche de silicate peut être constituée de trois feuilles de silicate condensées combinant des cycles à cinq et six chaînons [13]. Comme les zéolithes, son unité de construction principale est le tétraèdre  $\text{SiO}_4$ . Outre les atomes de silicium Q4, la magadiite possède également des atomes de silicium Q3. (Q4 attribue des atomes de Si entourés de quatre groupements (O-Si), alors que Q3 identifie des atomes de Si ayant trois voisins (O-Si),  $[(\text{O-Si})_3\text{Si}]$  et un groupement différent chargé négativement, à savoir -OH, -ONa).

Le silicate de sodium a une structure lamellaire avec des couches chargées négativement compensées par des cations de sodium hydratés [14]. Ce matériau présente une large gamme de propriétés, telles que la possibilité d'accommodation d'eau ou de molécules organiques dans l'espace interlamellaire, la facilité d'échange de cations de sodium interfoliaires, et gonflement [15], L'acide silicique correspondant peut être obtenu par échange avec des protons [16]. Par conséquent, il peut être appliqué comme adsorbants, supports de catalyseurs ou encore comme échangeur de cations.

La substitution d'atomes de Si (Q4 ou Q3) par de l'aluminium dans la structure de la magadiite entraîne la formation de sites acides de nature différente [17–18]. L'insertion de l'aluminium dans la structure lamellaire de la magadiite ainsi que l'accompagnement de sa cristallisation ont permis d'élucider les mécanismes d'incorporation de ce métal dans ce type de silicate, encore peu étudié dans la littérature

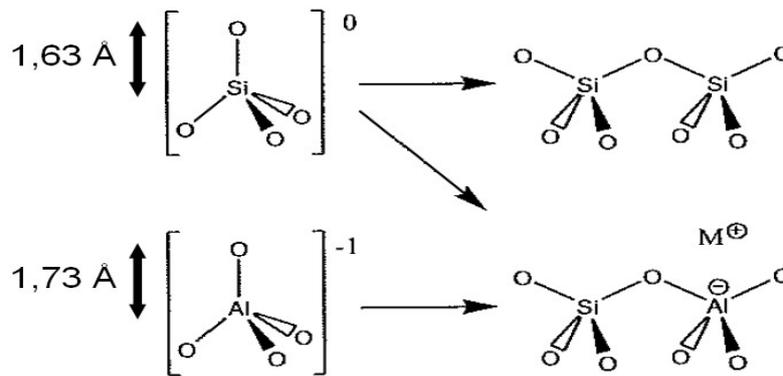
### **3.2. LES ZEOLITHES :**

En 1756, le minéralogiste Baron Crönstedt découvrit la Stilbite. Ce minéral, sous l'effet de la chaleur perdait de l'eau et donnait l'impression de bouillir. Crönstedt le baptisa « zéolithe », du grec « zeo », qui veut dire « bouillir » et « lithos » qui signifie « pierre ». Les zéolithes constituent le groupe le plus important des silicates d'aluminium. Environ 40 zéolithes naturelles sont connues et 150 zéolithes ont été synthétisées.

Depuis cette première découverte, la famille des zéolithes s'est agrandie et compte parmi les minéraux beaucoup d'espèces abondantes sur la Terre. Actuellement près de deux cents zéolithes sont connues dont une quarantaine naturelle, Les zéolithes naturelles se sont formées après plusieurs millions d'années à partir de cendres volcaniques déposées dans des lacs salés. Au cours du temps et sous l'effet du milieu alcalin, les cendres se sont altérées puis ont cristallisé pour aboutir aux zéolithes. Les zéolithes naturelles sont exploitées dans des carrières à ciel ouvert. La première synthèse de zéolithe a eu lieu en 1862 mais ce n'est qu'en 1956 que la première zéolithe synthétique n'existant pas dans la nature a pu être réalisée.

#### **3.2.1 DEFINITION :**

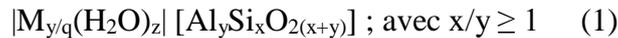
Les zéolithes sont des solides microporeux et cristallisés de la famille des tectosilicates. Leur structure est liée à la combinaison polymérique régulière d'unités de construction primaires (Primary Building Unit, PBU), de géométrie tétraédrique. Chaque atome d'oxygène, formant les sommets de ces tétraèdres, est relié à deux atomes T trivalents ou tétravalents situés au centre du tétraèdre (enchaînement O-T-O-T-O, illustré sur la **Figure 1.3**) ainsi, le rapport O/T est rigoureusement égal à 2.



**Figure 1.3 :** Combinaison polymérique d'unités de construction primaires (PBU)

Cette définition introduit l'idée que la structure des zéolites est une structure ouverte avec des pores et des vides dans lesquels les ions et les molécules peuvent se loger. Ces parties vides d'une zéolite peut en représenter 50% de son volume.

Les zéolithes sont des aluminosilicates hydratés, de formule chimique générale :



- L'élément M représentant les cations alcalins ( $Na^+$ ,  $K^+$ ), alcalino-terreux ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ), voire les protons compensant les charges induites par la présence de tétraèdres  $AlO_4^-$  au sein de la charpente zéolithique ;

- q étant la valence de l'élément M, égale à 1 ou 2 ;

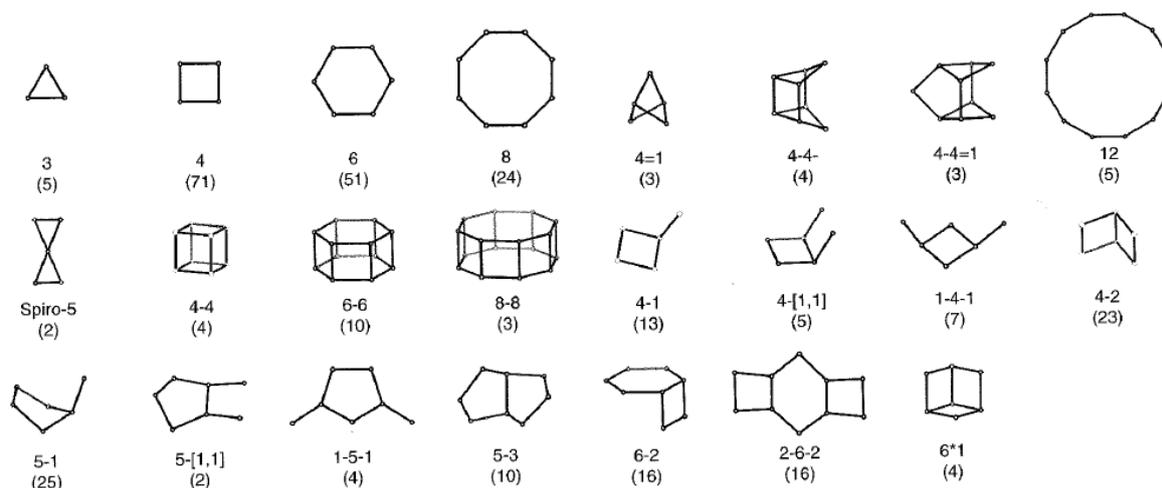
- z étant la quantité d'eau physisorbée.

Les tétraèdres  $SiO_4$  possèdent, quant à eux, une charge électrique nulle (formule  $SiO_2$ ) et démontrent donc une contribution nulle à la charge globale de la charpente. Le rapport atomique Si/Al, définissant l'acidité intrinsèque de la zéolithe, est dans tous les cas supérieur à ceci s'explique par un différentiel d'énergie évalué à 60 kJ/mol lorsque deux tétraèdres  $AlO_4^-$  sont adjacents, comparativement à une alternance de tétraèdres  $AlO_4^-$  et  $SiO_4$  [19] Ce cas est donc peu favorable énergétiquement : il s'agit de la règle de Loewenstein [20].

Aujourd'hui, cette définition a été élargie à tout solide microporeux cristallisé à base d'oxyde de silicium et dont une partie des atomes de silicium a été remplacée par des atomes d'éléments trivalents (Al, Fe, B, Ga...), tétravalents (Ge, Ti, Zr...) voire pentavalent (P, As) : ces matériaux sont alors appelés "zéotypes"[21-22].

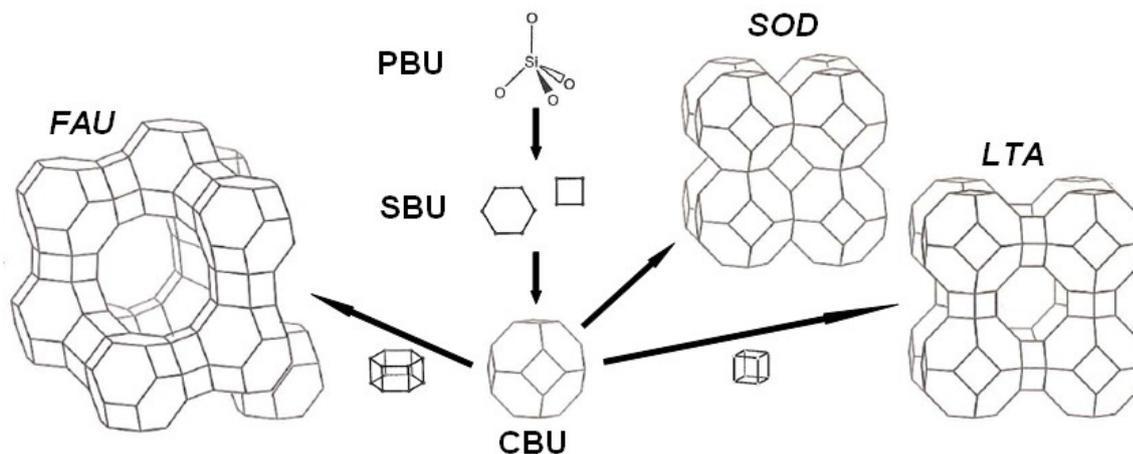
La combinaison de ces différentes PBU, aux longueurs et angles de liaison T-O-T variés ( $145^\circ$  pour Si-O-Si contre  $130^\circ$  pour Ge-O-Ge), conduit à la formation de nombreuses unités de construction secondaires (Secondary Building Unit, SBU). Ainsi, en 2007, 23 SBU différentes ont été répertoriées.

Elles sont représentées sur la Figure 1.4. Il convient de noter que certaines SBU ont été mises en évidence en solution par spectroscopie RMN [23] Si



**Figure 1.4 :** Les 23 unités de construction secondaires (SBU) répertoriées [24] Chaque arête correspond à une liaison T-O. Leur fréquence d'apparition est indiquée entre parenthèses

Ces matériaux sont reconnus pour avoir des surfaces spécifiques allant jusqu'à  $900 \text{ m}^2/\text{g}$  et un volume microporeux pouvant atteindre  $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ . De plus, ils possèdent en général une bonne stabilité thermique, pouvant atteindre des températures supérieures à  $700^\circ\text{C}$ . Dans le cas des zéolithes, le rapport Si/Al dirige non seulement l'acidité intrinsèque du matériau, mais également sa polarité. Une dernière propriété différencie les zéotypes des autres matériaux : il s'agit de leur densité de squelette (Framework Density, FD), définie comme le nombre d'atomes T contenus dans  $1000 \text{ \AA}$  [21-27] Contrairement aux phases denses qui possèdent une FD supérieure à 21, la valeur de la FD d'une zéolithe varie entre 12,1, pour les structures les plus ouvertes, et 20,6. Cette valeur dépend du volume poreux du matériau, mais n'est pas nécessairement proportionnelle à la taille des ouvertures de pores.



**Figure 1.5** Formation des zéolithes de type structural **FAU**, **LTA** et **SOD** à partir d'une même unité de construction composite "sod" (CBU), passant par la combinaison d'unités primaires de construction (PBU) en unités secondaires de construction (SBU)

À l'heure actuelle 201 types structuraux zéolithiques, naturels ou synthétiques, ont été découverts [28]. À chacune de ces structures est attribué un code mnémorique composé de trois lettres et proposé par la Commission Structures de l'International Zeolite Association (IZA). Un astérisque est ajouté devant le code mnémorique dans le cas où il s'agit d'une structure zéolithique comportant des défauts structuraux, et un tiret est placé à la suite de ce code afin d'indiquer que la structure de la zéolithe est interrompue.

### 3.2.3 CLASSIFICATION DES ZEOLITHES:

Les zéolithes peuvent être classées selon différents critères. La première classification a été faite sur la base des aspects macroscopiques des matériaux. D'autres classifications, ont vu le jour, et se sont basées sur la composition chimique, la structure et le diamètre effectif du pore.

- **SELON L'ASPECT MACROSCOPIQUE**

La première classification a été établie pour les zéolithes naturelles. Elle a été faite selon leurs structures cristallines macroscopiques. Les zéolithes de topologie fibreuse en forme d'aiguilles ou d'agrégats sont: la natrolite (**NAT**), la scolecite (**NAT**), la mesolite (**NAT**), la thomsonite (**THO**) et l'édingtonite (**EDI**). Les zéolithes de topologie lamellaire ou aplatie sont: l'heulandite (**HEU**), la brewsterite (**BRE**), la mordénite (**MOR**), la wellsite (**PHI**), la phillipsite (**PHI**), et l'harmotome (**PHI**). Elles ont été caractérisées par leur clivage parallèle à l'axe [010] et leur disposition lamellaire. Les zéolithes cubiques sont: la chabazite (**CHA**), la gmelinite (**GME**), la levyne (**LEV**) et de la faujasite (**FAU**). Elles ont été, plus tard,

caractérisées par 4 et 6 tétraèdres et sont devenues le groupe d'intérêt critique pour Barrer et ses collaborateurs en raison de leurs excellentes propriétés adsorptives [28].

- **SELON LA COMPOSITION CHIMIQUE**

La classification des zéolithes selon leur composition chimique a été basée sur le rapport Si/Al (Tableau I.2), la stabilité thermique à environ 700 °C pour les zéolithes faibles et moyennes teneur en silice, et jusqu'à 1300 °C pour les zéolithes de forte teneur en silice [29].

Les zéolithes de faible teneur en silice sont synthétisées en milieu fortement basique ( $\text{pH} > 13$ ), en utilisant une source de silicium, une source d'aluminium, des hydroxydes à des températures modérées. Le type des espèces alcalines utilisées est un facteur déterminant pour la phase obtenue après la synthèse, car les taux relatifs des réactions d'hydrolyse et de condensation des aluminosilicates dépendent du type de cation alcalin [30].

**Tableau I.2:** Classification des zéolithes selon la composition chimique [29].

La classe de la zéolithe	Le rapport Si/Al	Exemples
Faible teneur en silice	1 1,5	Zeolithe A, Zeolithes X et Y.
Moyenne teneur en silice	2 5	Erionite, Clinoptilolite, Mordénite.
Forte teneur en silice	10 100	- Par modification post-synthèse: Mordénite, Erionite. - Par synthèse directe: ZSM-5, Beta.
Zéolithes purement siliciques	$\infty$	Silicalite-1, Silicalite-2.

Bien que le rapport Si/Al dans la charpente aluminosilicatée soit tout à fait variable (Tableau I.3), une grande variété de compositions chimiques peut être trouvée en zéolithes dépendant des synthèses hydrothermales.

**Tableau I.3:** La composition chimique de quelques zéolithes à des rapports Si/Al variables [31].

Code Structural	Nom de la Zéolithe	Rapport Si/Al	Formule chimique
NAT	Li-Natrolite	1,5/1	$\text{Li}^+_2 (\text{H}_2\text{O})_2 [\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]$
CAN	Cancrinite	1/1	$\text{Na}^+_8 (\text{H}_2\text{O})_{2,66} [\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} (\text{OH})_2]$
CHA	Na-Chabazite	2,22/1	$\text{Na}^+_{3,72} (\text{H}_2\text{O})_{9,7} [\text{Al}_{3,72}\text{Si}_{8,28}\text{O}_{24}]$
FER	Ferrierite	5/1	$(\text{Na}^+, \text{K}^+) \text{Mg}^{2+}_2 \text{Ca}^{2+}_{0,5} (\text{H}_2\text{O})_{20} [\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]$
MFI	Mutinaite	7,58/1	$\text{Na}^+_3 \text{Mg}^{2+}_{0,21} \text{Ca}^{2+}_{3,78} (\text{H}_2\text{O})_{60} [\text{Al}_{11,2}\text{Si}_{84,9}\text{O}_{192}]$
BEA	Tschmichite	3/1	$\text{Ca}^{+2} (\text{H}_2\text{O})_8 [\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}]$

Pour les zéolithes naturelles, la charpente aluminosilicatée pourrait être induite par des cations de métaux de transition en positions tétraédriques qui jouent, dans certains cas, un rôle décisif dans la synthèse hydrothermale des zéolithes synthétiques afin d'obtenir une phase désirée [32].

- **SELON LES UNITES DE CONSTRUCTION SECONDAIRE**

La chimie des zéolithes est basée sur les tétraèdres  $\text{TO}_4$ . En effet, les zéolithes sont si diverses en se basant sur les unités structurales secondaires qui sont nécessaires aussi pour décrire leurs topologies. Une classification structurale détaillée des zéolithes naturelles et synthétiques a été proposée par plusieurs chercheurs tels que Breck, Smith, et Barrer [33].

Cependant Meier [33], était le premier qui a proposé la classification basée sur les unités de construction secondaire. Certaines zéolithes synthétiques sont structurellement liées aux minéraux (Tableau I.4).

**Tableau I.4:** Classification des zéolithes selon les unités de construction secondaire [34].

Nombres de tétraèdres	SBU créé	Description
4	4 atomes T	S
5	5 atomes T	S
6	6 atomes T	S
8	8 atomes T	S
8	4-4 atomes T	D
1	6-6 atomes T	D
1	8-8 atomes T	D

(S = *single*, D = *double*, R = *ring*)

#### • L'OUVERTURE DES PORES

Le critère le plus suivi actuellement dans la classification des zéolithes est celui des dimensions des ouvertures des pores [35]:

1. Zéolithes à petits pores: constituées par des canaux délimités par des cycles à huit tétraèdres (8 T) avec des diamètres de pores d'environ 4 Å.
2. Zéolithes à moyens pores : constituées par des canaux délimités par des cycles à dix tétraèdres (10 T) et des pores d'ouvertures autour de 5 à 6 Å.
3. Zéolithes à larges pores: constituées par des canaux délimités par des cycles à douze tétraèdres (12 T) avec des diamètres de pores d'environ 7 Å.
4. Zéolithes à extra larges pores: constituées par des canaux délimités par des cycles de plus de douze tétraèdres et des ouvertures de pores supérieures à 7 Å.

Il est à noter qu'il existe des zéolithes qui contiennent deux classes de pores à la fois, telle que la mordénite qui présente des ouvertures à 8 tétraèdres dans la direction des axes des y et z, et à 12 tétraèdres dans la direction des axes des z [36]. On peut citer aussi, la SSZ-23 qui est la première zéolithe à une ouverture des pores impaire, de 7 et 9 tétraèdres [37].

Cette classification est primitive, car la forme des pores est un autre facteur important, puis ce qu'il y a des zéolithes à des ouvertures de pores délimitées par le même nombre de Tétraèdres mais avec différentes formes, qui leur attribue un comportement très différent dans

les applications d'adsorption et de catalyse [35]. Le Tableau I.4, montre quelques exemples d'ouvertures des pores de certaines zéolithes.

**Tableau I.5:** Exemples des zéolithes les plus utilisées dans la catalyse et l'adsorption [35].

Nome de Zéolithe	Code structure	Cycles tétraédriques	Ouvertures des pores (Å)
Chabazite	<b>CHA</b>	8	3,8 x 3,8
Linde A	<b>LTA</b>	8	4,0 x 4,0
Erionite	<b>ERI</b>	8	3,6 x 5,2
Clinoptilolite	<b>HEU</b>	8 et 10	3,6 x 4,6 ; 2,8 x 4,7 ; 3,1 x 7,5
Ferrierite	<b>FER</b>	8 et 10	3,5 x 4,8 ; 0,4 x 4,2
EU-1	<b>EUO</b>	10 + poches latérales	4,1 x 5,4
ZSM-5	<b>MFI</b>	10	5,1 x 5,7 ; 5,4 x 5,6
ZSM-22	<b>TON</b>	10	4,6 x 5,7
ZSM-48	<b>MRE</b>	10	5,6 x 5,3
ZSM-23	<b>MTT</b>	10	4,5 x 5,2
ZSM-12	<b>MTW</b>	12	5,6 x 6,0
Linde L	<b>LTL</b>	12	7,1 x 7,1
Omega	<b>MAZ</b>	12 et 8	3,1 x 3,1 ; 7,4 x 7,4
Beta	<b>*BEA</b>	12	5,6 x 5,6 ; 6,6 x 6,7
Mordenite	<b>MOR</b>	12 et 8	6,5 x 7,0 ; 2,6 x 5,7
Faujasite (X et Y)	<b>FAU</b>	12	7,4 x 7,4

### 3.2 .4 SYNTHÈSE DES ZEOLITHES :

#### 3.2 .4.1.MECANISME DE SYNTHÈSE

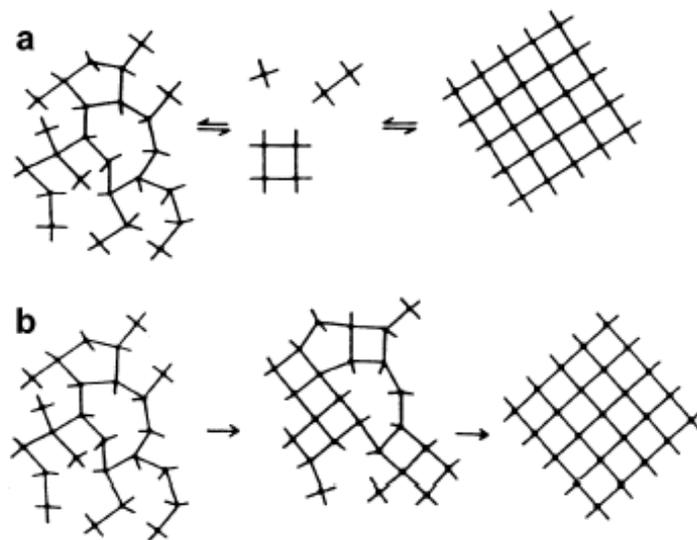
Une zéolithe synthétique s'obtient généralement par traitement hydrothermal, c'est-à-dire en introduisant le gel réactionnel dans un autoclave placé ensuite à l'intérieur d'une étuve chauffée (la température étant comprise entre 60 et 200°C), en présence d'un agent minéralisateur qui peut être l'ion hydroxyde (pH basique : 11-14) ou fluorure (pH proche de la neutralité : 5-9). Le mélange contient en outre les sources d'éléments T (à savoir le silicium et l'aluminium, le germanium...), l'agent structurant (qui peut être inorganique ou organique) et enfin un solvant (généralement de l'eau, mais il existe également un certain nombre de synthèses réalisées en présence d'éthylène glycol [38], de pyridine [39]...).

#### **Des synthèses utilisant :**

Un chauffage micro-ondes ont également été reportées [40]. Le mécanisme de formation de ces matériaux n'est cependant pas encore bien clarifié, et plusieurs hypothèses ont été formulées depuis quelques décennies.

Lorsque la recherche sur la synthèse de zéolithes s'est intensifiée à partir des années 1940, deux mécanismes ont été proposés respectivement par Barrer [41] et Flanigen [42]

(**Figure 1.6**). Barrer propose un schéma de cristallisation à partir d'espèces dissoutes, dans lequel la nucléation a lieu directement en solution. Selon ce principe, la croissance des nuclei s'effectue suite à l'incorporation d'espèces présentes en solution, sous forme d'anions silicates formés après dissolution de la phase amorphe. La phase solide du gel constitue alors un réservoir de réactifs, et la dissolution des espèces siliciques et aluminiques est favorisée par la présence de l'agent minéralisateur [43]



**Figure 1.6 :** Mécanismes de formation des zéolithes. a) Formation à partir d'espèces dissoutes  
b) Réarrangement de la phase solide du mélange réactionnel [44-45]

Flanigen considère plutôt un mécanisme de réorganisation de la phase solide, dans lequel la nucléation a lieu au sein de cette phase solide. Il s'agit là d'une cristallisation se traduisant par une transformation solide – solide. Les ions hydroxydes présents dans le gel conduisent à la dissociation de la phase amorphe (solide) en tétraèdres, puis des unités anioniques polyédriques similaires à celles prédites par Barrer se forment sous l'action des cations dans la phase solide [46].

Le mécanisme proposé par Barrer se voit conforté par Zhdanov [47] et Kerr [48], qui font une distinction entre la phase amorphe et les "nuclei" (ici des cristaux du produit final étaient utilisés comme germes). Dans ce système, le solvant circule d'une phase solide à l'autre, entraînant avec lui les molécules structurantes et les agents minéralisateurs.

Ceci confère à la solution un rôle majeur, celui de vecteur de transport aux espèces dissoutes. Par ailleurs, la phase solide acquiert un rôle de réservoir, en équilibre avec la phase liquide. Sous l'action de la chaleur et du minéralisateur, elle se dissout progressivement en relâchant des espèces solubles qui sont consommées lors de la formation des nuclei puis pendant leur croissance.

Les travaux de Ciric [49] viennent appuyer les thèses de Kerr et Zhdanov. Selon lui, le mécanisme de croissance est lié au transport des espèces en solution, sous la forme d'unités anioniques polyédriques.

Une autre approche a été entreprise par Burkett et Davis [50] dans le cas de zéolithes à forte teneur en silicium, et qui met en avant le rôle de l'agent structurant. En étudiant la synthèse de la silicalite-1 (**MFI**) en présence du cation tétrapropylammonium ( $\text{TPA}^+$ ), ils ont proposé un mécanisme en trois étapes. Tout d'abord ils ont observé un phénomène de "clathratisation" des molécules organiques par l'eau, c'est-à-dire une réaction de rejet des espèces organiques par les molécules  $\text{H}_2\text{O}$ . Ensuite, les molécules d'eau placées autour des cations  $\text{TPA}^+$  sont remplacées par des espèces siliciques selon un "mécanisme de réplication".

Cette "réplication" eau-silicate étant favorisée d'un point de vue thermodynamique. Enfin, on assiste à un assemblage et une croissance des entités organominérales conduisant à la charpente zéolithique (**Figure 1.6**). Les auteurs ont par ailleurs montré qu'en présence de cations tétraéthanolammonium (similaires du point de vue géométrique aux cations  $\text{TPA}^+$ ) aucune cristallisation n'est observée. Dans ce dernier cas, les fortes interactions eau-groupe éthanol interdiraient toute "réplication" eau-silicate.

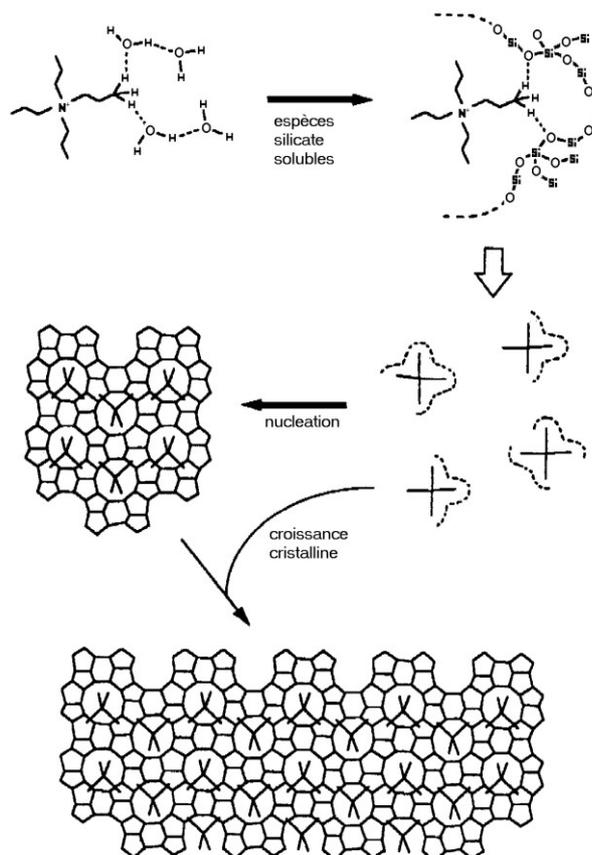
Les entités organominérales prédites par Davis et Burkett ont pu être mises en évidence par Kirschhock, qui s'est appuyé sur des travaux plus récents [51-52-53]. Il s'agit d'anions silicates polycycliques dont certains ont été appelés "trimères" (entités organominérales composées de 33 atomes de silicium). Ces espèces vont s'associer en "nanoslabs" dont l'assemblage ultérieur conduira à l'édification de la zéolithe.

Ces résultats suscitent cependant une controverse [54], car de nombreux auteurs rapportent uniquement l'existence de 23 types d'unités silicates (mises en évidence par RMN  $^{29}\text{Si}$ ), dans

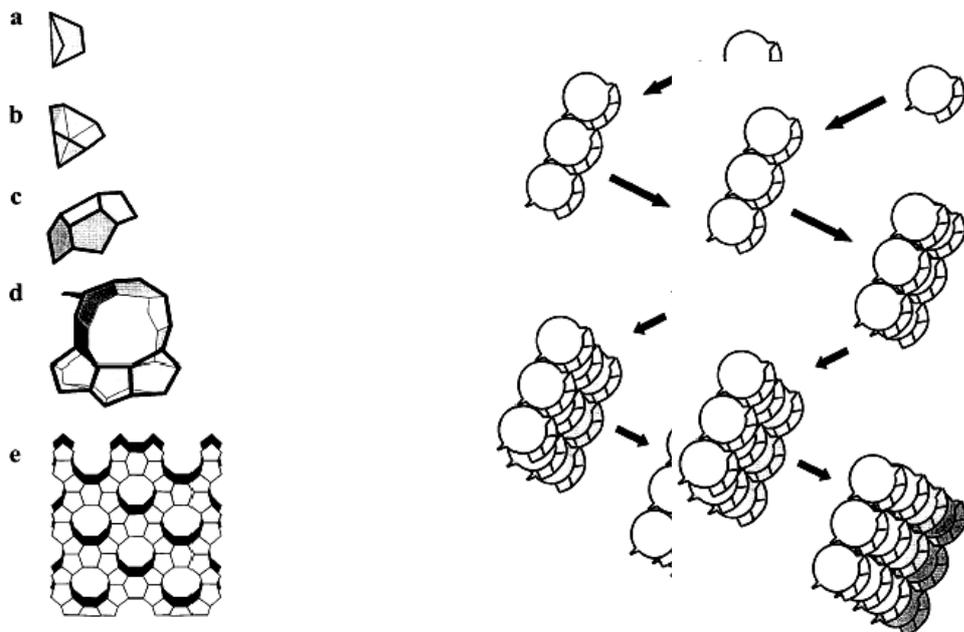
des solutions contenant des cations alcalins et/ou alkylammoniums (**Figure 1.7**).

On pourra remarquer que, parmi les 23 espèces silicates observées, seulement sept font partie des SBU décrites précédemment, ce qui indique que la compréhension du passage des espèces inorganiques de l'état liquide à l'état cristallisé n'est très probablement pas aussi simple que représenté sur la Figure 1.7.

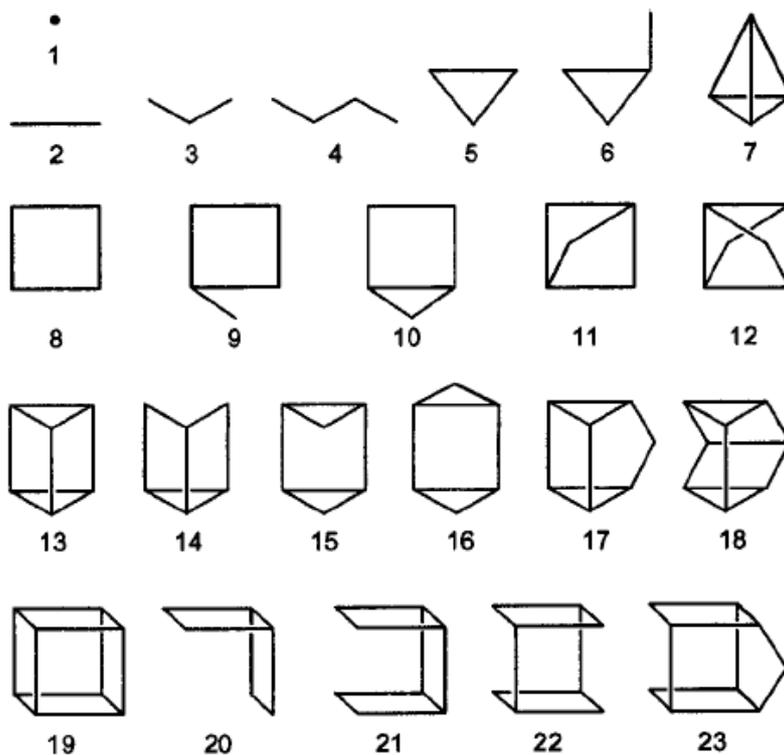
A noter que les 7 SBU présentes à la fois en solution et dans la charpente de certaines zéolithes contiennent toutes des cycles à 3 et/ou 4 tétraèdres.



**Figure 1.7:** Représentation schématique du mécanisme proposé par Burkett et Davis pour la synthèse de la zéolithe Silicalite-1 (**MFI**) [50]



**Figure 1.7** :A. Espèces silicates présentes dans le système TPAOH-TEOS, a) pentamère bicyclique, b) octamère pentacyclique, c) undécamère tétracyclique, d) "trimère", e) "nanoslab". B. Représentation schématique de la formation et de la croissance des "nanoslabs" à partir des unités "trimères" [51-52-53]



**Figure 1.8**: Espèces silicates identifiées en solution par RMN du  $^{29}\text{Si}$ .

Chaque arête correspond à une liaison Si-O-Si [54]

Vers la fin des années 1970 émergent de nouvelles théories, la plus importante concernant l'existence d'une "phase amorphe secondaire". En se basant sur des analyses chimiques, de spectroscopie Raman, de diffraction des rayons X et de mesure de taille des particules, Angell et Flank [55] ont proposé un mécanisme de synthèse mettant en jeu une phase solide amorphe secondaire constituée d'espèces aluminosilicates. Cette phase se forme à partir de la phase amorphe initiale, et se dissout ensuite pour donner naissance aux cristaux de zéolithe. Cette théorie est reprise en 1990 par Nicolle et ses collaborateurs [56], qui confirment la présence de cette phase amorphe secondaire dans le cadre d'une synthèse de matériau aluminosilicate en présence des cations tétraéthylammonium et sodium.

Par la suite, un mécanisme global tenant compte de l'ensemble des travaux antérieurs (et généralement admis par la communauté scientifique) est proposé par Cundy et Cox [57]. Ce mécanisme distingue trois étapes principales pour aboutir à l'obtention d'un matériau zéolithique (**Figure 1.9**). Ils considèrent tout d'abord le mélange réactionnel initial, composé d'une phase amorphe dite "primaire". Ce mélange (ou gel) hétérogène n'est pas en équilibre avec la solution, et sa réorganisation à température ambiante, *via* la solution, mène à la formation d'une phase amorphe secondaire. Les cations présents dans le milieu ont un rôle structurant lors de cette organisation. La nouvelle phase ainsi formée est en pseudo-équilibre avec la solution. On pourra en outre remarquer une augmentation de l'ordre structural à courte distance de la phase solide, cette dernière étant caractérisée par une distribution statistique de petites zones ayant chacune une organisation locale.

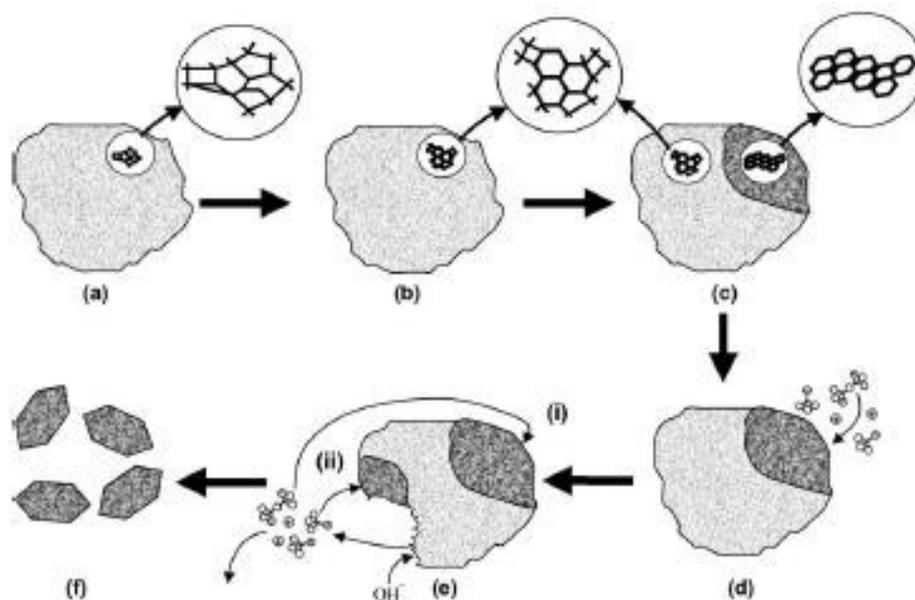
L'étape suivante est celle de la nucléation, et a lieu à température élevée. Lorsqu'une zone, au sein de la phase amorphe secondaire, atteint une taille et un "niveau d'ordre" critiques, on assiste à une propagation de la structure périodique. Il est possible de définir une taille critique ( $r_c$ ) correspondant à l'instant où l'énergie de cohésion devient supérieure à l'énergie nécessaire à la création de nouvelles surfaces. On parle alors de nuclei ou germes.

La dernière étape correspond à la croissance cristalline proprement dite. Elle se fait à partir de petites unités en solution, et non pas de larges unités préfabriquées. Le transport de ces unités est assuré par la solution, mais dans le cas où la nucléation a lieu au sein de la phase amorphe solide, il est possible d'envisager des réarrangements locaux du gel. Dans tous les cas, le rôle de l'agent structurant lors de la croissance est considéré comme primordial.

Pour que ce mécanisme global soit complet, il est nécessaire de prendre en compte l'hypothèse selon laquelle il y a réversibilité des réactions chimiques, autrement dit la

possibilité d'une "correction" d'éventuelles erreurs d'édification de la charpente afin que la structure puisse se propager.

Ces mécanismes de synthèse mettent en avant le rôle de certains constituants du mélange de synthèse comme les cations organiques et/ou inorganiques et l'agent minéralisateur. Toutefois, leur influence précise n'a pas été vue en détail. Les paragraphes suivants mettront en lumière le rôle des paramètres de synthèse et en particulier la nature de l'agent structurant et des atomes de charpente.



**Figure 1.9** : Mécanisme de synthèse proposé par Cundy et Cox [57]. La phase amorphe initiale (a) est réorganisée en phase amorphe intermédiaire, dans laquelle des zones d'ordre local sont présentes (b). Certaines de ces zones deviennent des nuclei (c) qui vont croître à partir d'unités silicates présentes dans la solution (d). Ces unités proviennent de la dissolution de la phase amorphe (e) qui va fournir des éléments à des sites de croissance distants (i) ou proches (ii). Finalement, toute la phase amorphe est transformée en cristaux zéolithiques (f).

### 3.2.5. Principaux facteurs influant sur la synthèse de zéolites

Il existe de nombreux paramètres jouant un rôle dans la synthèse de zéolites et les phases obtenues

#### 3.2.5.1. La nature des réactifs et la composition du mélange

Le type de sources de silice (et d'aluminium) peut avoir une importance dans la synthèse de zéolites. En effet, une source de silice "polymérisée" (par exemple les silices précipitées de type Aerosil) et une silice sous forme de "monomères" (cas du tétraéthyl-orthosilicate ou TEOS) ne réagiront pas de la même manière vis-à-vis du milieu réactionnel (solubilisation plus ou moins rapide) et peuvent ainsi conduire à des différences au niveau des phases obtenues et/ou de la taille des cristaux [58]

La composition du mélange est un paramètre crucial qui détermine souvent le type de zéolithe synthétisée ainsi que sa pureté : certaines topologies ne peuvent en effet être obtenues que dans un domaine restreint de rapport des atomes de charpente (Si, Al, Ge ...). Ainsi, selon le rapport Si/Ge dans le milieu de synthèse, des zéolites de structures différentes sont obtenues en présence du cation hexaméthonium [59]: IM-10 (**UOZ**) pour  $0 < \text{Si/Ge} < 4$ , le polymorphe C de la zéolithe Bêta (**BEC**) pour  $4 < \text{Si/Ge} < 7$ , et ITQ-13 (**ITH**) pour  $\text{Si/Ge} > 7$ .

Il existe également de nombreuses zéolites ne cristallisant que dans un domaine de rapports Si/Ge particulier: zéolithe A (**LTA**) pour  $1 < \text{Si/Al} < 3$  [60] et ZSM-5 (**MFI**) pour  $\text{Si/Al} > 5$  [61]

#### 3.2.5.2. L'Agitation

L'agitation du milieu réactionnel durant la phase de cristallisation va assurer une bonne homogénéisation du gel et sera également à l'origine d'une distribution étroite de la taille des cristaux. Elle peut aussi avoir une influence sur le type de zéolithe synthétisée, ce qui est le cas pour la zéolithe Bêta (**\*BEA**) en milieu fluoré par exemple [62] : pour des rapports Si/Al élevés, la zéolithe Bêta est obtenue en milieu non agité alors que la zéolithe ZSM-12 (**MTW**) cristallise en milieu agité.

### 3.2.5.3. Nature et rôle des agents structurants

Les "agents structurants" sont les espèces chimiques autour desquelles s'édifie la charpente zéolithique et qui sont donc à l'origine de la porosité de ces matériaux ; ils peuvent être de nature minérale ou organique.

Les premières synthèses de zéolithes en laboratoires ont été réalisées en présence de cations minéraux (alcalins, alcalino-terreux), ce qui a permis d'obtenir des matériaux dont le rapport Si/Al était relativement faible ( $1 < \text{Si}/\text{Al} < 5$ ). Les cations employés ont un double rôle d'une part, ils favorisent la formation plus ou moins spécifique de certaines unités structurales rencontrées dans les zéolithes (cage cancrinite, cage sodalite, unité *d6r*... [63-64]. et d'autre part, ils compensent la charge négative de la charpente zéolithique, lorsque celle-ci contient des hétéroéléments dont la valence est différente de celle du silicium.

En 1967 Barrer [65] et ses collaborateurs avait effectué la première synthèse hydrothermale en présence d'une molécule organique. L'emploi d'espèces organiques sera à l'origine de la découverte de nombreuses nouvelles structures, et cette pratique est largement répandue aujourd'hui.

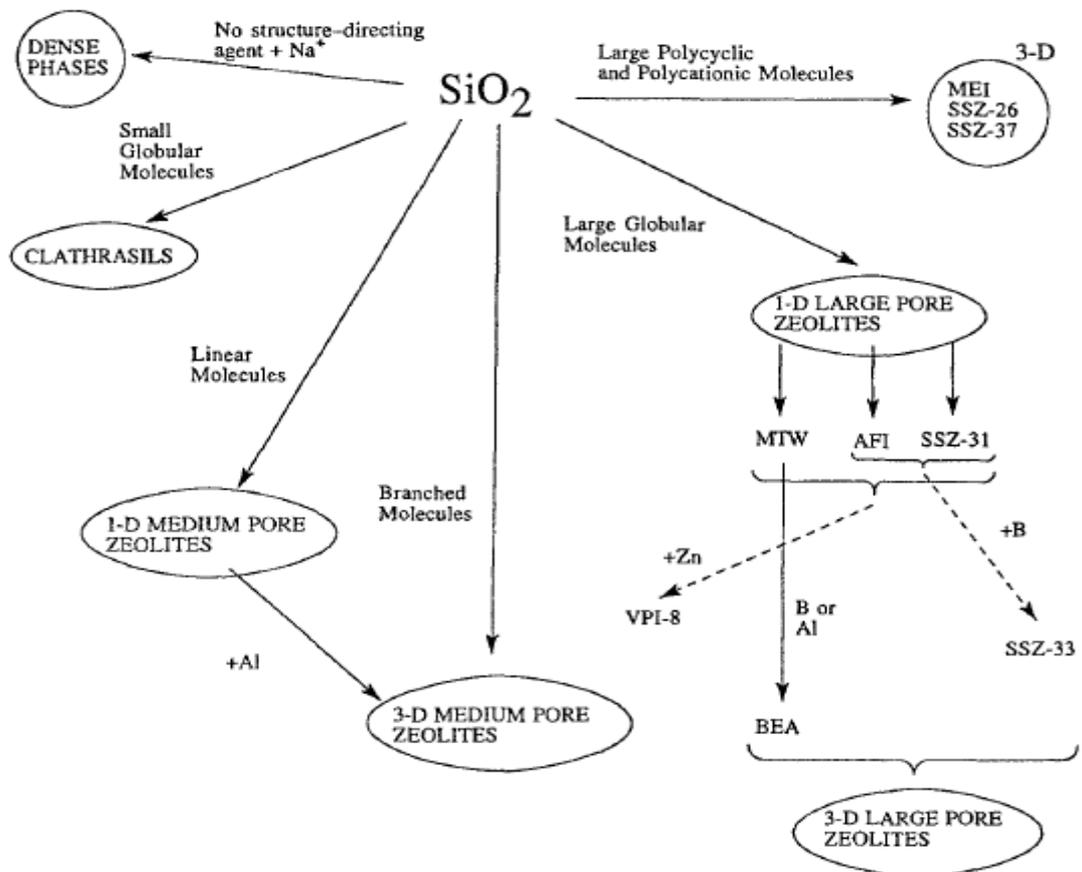


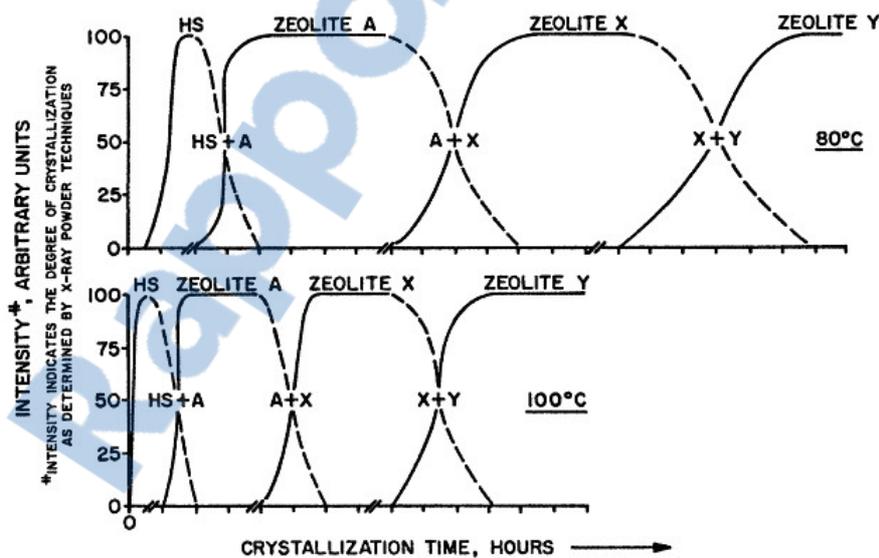
Figure 1.10 : Résumé schématique et proposé sur le rôle des agents structurants

### 3.2.5.4. La température et de la durée de synthèse

Dans la synthèse hydrothermale dans le cas où le solvant utilisé est l'eau, induit la nucléation et la croissance simultanée de zéolithes sous l'action de la température et de la pression autogène pendant une durée définie. La température de synthèse hydrothermale est généralement comprise entre 90 et 210°C, et implique une durée comprise entre quelques heures et quelques mois. Ces deux facteurs en synergie ont un impact sur :

- la morphologie et la taille des cristaux,
- le taux de cristallisation de la phase solide,
- la ou les structure(s) Zéolithique(s) obtenue(s).

Est convertie successivement en zéolithe A (LTA), puis en zéolithe X (FAU). Au-delà, le prolongement de la durée de synthèse favorise l'incorporation d'éléments silicium dans la charpente zéolithique, entraînant la formation d'une zéolithe Y (FAU). [66] à des températures supérieures encore, la formation d'une zéolithe P (GIS), voire de quartz peut être constatée à la suite de la zéolithe Y. Les agents structurants permettent de s'affranchir de ces problèmes thermodynamiques, en stabilisant énergétiquement une structure particulière.



La Figure 1.11: Influence de la température et de la durée de synthèse sur la zéolithe ou mélange obtenu [66]

Les zéolithes étant par définition des phases métastables, dont températures de synthèse élevées ou des durées prolongées peuvent conduire à la formation ultérieure de phases thermodynamiquement plus stables, c'est-à-dire plus denses (quartz, cristobalite, zéolithes à faible porosité) : c'est la loi d'Ostwald [67]. La **Figure 1.11** exemplifie cette loi. La première phase formée est l'hydroxysodalite, HS (**SOD**). Celle-ci, peu stable thermodynamiquement

### 3.2.6 Principales applications des zéolithes

Les zéolithes ont des applications dans les domaines suivants : échange ionique, adsorption, séparation et catalyse. Les zéolithes naturelles, du fait de leur faible rapport Si/Al et de la présence d'impuretés, trouvent des applications surtout dans le domaine de l'échange d'ions. Par exemple, suite au désastre de Chernobyl en 1986, une quantité importante de zéolithes naturelles a été utilisée pour l'encapsulation de déchets radioactifs ( $^{137}\text{Cs}$ ) [68].

#### 3.2.6.1. L'échange ionique

La principale application industrielle des zéolithes est l'échange ionique. Les tonnages utilisés sont nettement supérieurs à ceux des applications en adsorption et catalyse [69].

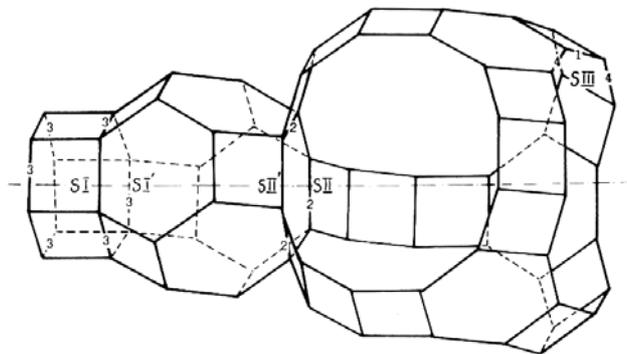
Le **Tableau I.6** présente les principales applications des zéolithes échangeuses d'ions.

**Tableau I.6.** Principales applications des zéolithes dans l'échange ionique.

<b>Applications</b>	<b>Zéolithes (type structural)</b>	<b>Rôles</b>	<b>Réf.</b>
Détergence	zéolithe A ( <b>LTA</b> ) et zéolithe P ( <b>GIS</b> )	Adoucissement de l'eau	[70]
Traitement des effluents d'origine nucléaire	Mordenite ( <b>MOR</b> ) Clinoptilolite ( <b>HEU</b> )	Rétention : $^{137}\text{Cs}^+$ , $^{90}\text{Sr}^{2+}$	[71]
Traitement des eaux usées	Clinoptilolite ( <b>HEU</b> ) Phillipsite ( <b>PHI</b> ) Chabasite ( <b>CHA</b> )	rétention : $\text{NH}_4^+$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$	[71]
Agriculture	Clinoptilolite ( <b>HEU</b> ) Phillipsite ( <b>PHI</b> ) Chabasite ( <b>CHA</b> )	Régulateurs de pH	[71]

La capacité d'échange d'ions des zéolithes est due à la présence dans la charpente minérale d'espèces divalentes ou trivalentes qui substituent partiellement les atomes de silicium. L'aluminium est l'hétéro-élément le plus utilisé. Sa présence induit une charge négative au sein de la charpente minérale ; cette dernière est neutralisée par des cations de compensation (cations alcalins, alcalino-terreux, cations ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), cations ammonium quaternaires ( $\text{R}_4\text{N}^+$ ) occlus dans les canaux et les cavités de la structure Zéolithique. Les cations ammonium ou ammonium quaternaires peuvent être facilement éliminés par calcination de l'échantillon et conduisent à la zéolithe protonée. Dans le cas des synthèses industrielles, les cations  $\text{Na}^+$  sont généralement les cations de compensation.

L'échange ionique dépend fortement des conditions utilisées et principalement de la température. Ainsi pour la zéolithe X (FAU), les cations  $\text{Na}^+$  peuvent être totalement échangés par les ions  $\text{Ca}^{2+}$  à température ambiante. Pour échanger totalement les ions  $\text{Na}^+$  par des ions  $\text{Ba}^{2+}$ , la température doit être supérieure à  $50^\circ\text{C}$ . On peut expliquer ce phénomène par la différence des rayons ioniques des cations  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$ . L'accessibilité des ions  $\text{Ba}^{2+}$  aux cages  $\beta$  (cages sodalite) par les ouvertures à 6 tétraèdres (S6R) de la structure Faujasite est en effet limitée (**figure I.12**).



**Figure I.12** : Représentation de la supercage  $\alpha$  et de la cage  $\beta$  de la zéolithe X (FAU) ainsi que les sites cristallographiques des cations extra réseau ( S I, S I', S II, S II' et S III) [72].

La grande capacité d'échange d'ions des zéolithes en a fait des matériaux de choix pour résoudre les problèmes de pollution liés à l'utilisation des phosphates dans les formulations de détergents. L'évolution dans le temps des adoucissants utilisés dans les détergents est présentée dans le **Tableau I.6**.

**Tableau I.6** : Evolution des adoucissants dans les détergents [70] :

Année	Adoucissant de l'eau
1933	sodiums diphosphate
1946	sodium tripolyphosphate
1976	Zéolithe A ( <b>LTA</b> ) + sodium tripolyphosphate
1983	Zéolithe A ( <b>LTA</b> ) + soude + co-adoucissants (polycarboxylates, citrate)
1994	Zéolithe A ( <b>LTA</b> ) + silicates + co-adoucissants (polycarboxylates, citrate)
1994	Zéolithe P ( <b>GIS</b> ) <sup>a</sup>

L'échange ionique représente également une voie facile pour modifier les propriétés des zéolithes. Le nombre, la taille et la position des ions interchangeables présents dans la structure zéolithique ont une grande influence sur le diamètre et la forme des pores et modifient les propriétés d'adsorption et catalytiques de ces matériaux.

Grâce à cette propriété, les zéolithes sont utilisées dans la séparation des mélanges gazeux ou liquides (tamis moléculaires). Par exemple, en échangeant les ions  $\text{Na}^+$  de la Zéolithe Na-A (**LTA**) (diamètre des pores  $\sim 4\text{\AA}$ ) avec des ions  $\text{K}^+$  on obtient une zéolithe K-A (**LTA**) avec un diamètre de pores d'environ  $3\text{\AA}$ . Si à la place du sodium on introduit le calcium, le diamètre des pores devient alors proche de  $5\text{\AA}$  [73].

L'échange ionique est aussi utilisé pour préparer les catalyseurs zéolithiques acides par échange des ions des métaux alcalins ou alcalino-terreux présents dans la structure de la zéolithe avec des ions ammonium, suivi d'une calcination.

### 3.2.6.2. L'adsorption:

Les zéolithes font partie de la classe des adsorbants microporeux, elles présentent des caractéristiques qui leur sont propres telles que : des fenêtres d'accès à la microporosité de dimension constante et uniforme, la possibilité de modifier l'hydrophobicité en fonction du rapport Si/Al. De plus, elles possèdent un grand volume poreux.

La présence de pores de taille fixe détermine la sélectivité à l'entrée des pores et aussi au niveau des cages internes lorsqu'elles sont présentes. Ces propriétés d'adsorption sont utilisées dans la déshydratation et la purification de gaz et de liquides (régulation de l'humidité dans les doubles vitrages, élimination de H<sub>2</sub>S des fumées d'usines, élimination des produits sulfurés présents dans certaines fractions pétrolières). Les zéolithes les plus utilisées sont : Na-X (**FAU**), Na-A (**LTA**), Ca-A (**LTA**) [73].

En faisant varier le rapport Si/Al des zéolithes, l'hydrophobicité varie, ce qui permet d'augmenter ou de diminuer la capacité d'adsorption des molécules organiques. Plus le rapport Si/Al est grand, plus la zéolithe peut adsorber des molécules hydrophobes et inversement, plus le rapport Si/Al est petit, plus la zéolithe présente une affinité envers les molécules hydrophiles. Une des applications possibles de ce principe est l'utilisation de la zéolithe Ti-Silicalite-1 (**MFI**) dans l'adsorption et la décomposition de molécules odorantes (trichloréthylène, toluène, etc...) contenues dans l'air (exemple : bâtiments d'élevage d'animaux, chambres frigorifiées, industrie) et de la zéolithe Na-X (**FAU**) pour la purification de l'air (élimination de CO, CO<sub>2</sub>, etc...) avant distillation cryogénique [74].

### 3.2.6.3. La séparation :

Les propriétés de séparation des zéolithes sont beaucoup utilisées en pétrochimie pour séparer différentes fractions pétrolières. Parmi les procédés utilisés, le plus connu est la séparation des *n*-paraffines dans un mélange contenant des *n* et *iso*-paraffines sur la zéolithe 5A (LTA) [73]. La zéolithe Ca-A (LTA) est capable de séparer un mélange de *n*-hexane et 3-méthyl-heptane. Un autre exemple est celui de la séparation d'un mélange de para et méta xylène sur la zéolithe HZSM-5 (MFI)T. La séparation de l'azote et de l'oxygène de l'air sur la zéolithe Li-LSX (Low Silica X, Si/Al = 1, code structural FAU) est aussi un procédé important [74].

Dans l'industrie de la séparation, l'utilisation de membranes zéolithiques présente un intérêt croissant [75]. Une membrane est un film mince qui permet le passage sélectif d'un ou de plusieurs composants d'un mélange gazeux ou liquide. Les membranes microporeuses permettent la séparation des constituants d'un mélange en accord avec la taille des molécules impliquées, elles présentent de nombreux avantages à savoir :

- la présence de pores aux géométries et ouvertures bien définies,
- une bonne stabilité thermique,
- la possibilité d'introduire des sites catalytiques.

Les inconvénients des membranes zéolithiques sont :

- une certaine difficulté de mise en œuvre (difficile d'obtenir une membrane sans fissures),
- l'extrapolation à l'échelle industrielle difficile,
- un coût assez élevé.

### 3.2.6.4. La catalyse

La catalyse hétérogène est très importante dans l'industrie pétrolière et chimique, et de nombreux catalyseurs Zéolithique sont utilisés (**Tableau I.7**) [76].

**Tableau I.7 :** Structures zéolithiques utilisées ou à fort potentiel industriel en catalyse.

<b>Raffinage et pétrochimie</b>	<b>Ref.</b>
craquage (USY – “Ultra Stable Y zeolite” ( <b>FAU</b> ))	[73]
hydrocraquage (zéolithe Y ( <b>FAU</b> ), Offretite ( <b>OFF</b> )-Erionite ( <b>ERI</b> ))	[77]
alkylation (ZSM-5 ( <b>MFI</b> ), Mordenite ( <b>MOR</b> ))	[78]
réformage	[79]
déparaffinage (ZSM-5( <b>MFI</b> ), Pt/SAPO-11 ( <b>AEL</b> ), Mordenite ( <b>MOR</b> ), Erionite ( <b>ERI</b> ))	[80, 77]
isomérisation (ZSM-5 ( <b>MFI</b> ), Ferrierite ( <b>FER</b> ))	[79]
conversion méthanol - essence, MTG (ZSM-5 ( <b>MFI</b> ))	[79]
<b>Chimie fine et dépollution</b>	<b>Ref.</b>
oxydation (TS-1 ( <b>MFI</b> ))	[81]
de-NO <sub>x</sub> (ZSM-5 ( <b>MFI</b> ))	[76]

L’utilisation des zéolithes en catalyse est liée à la présence de sites acides dans leur microporosité (zéolithes protonées). La taille des pores est aussi un facteur important puisque la formation d'un produit dont le diamètre cinétique est en adéquation avec celui des pores de la zéolithe réduit le pourcentage de produits non désirés.

Le pouvoir catalytique peut être modifié par l'ajout de métaux nobles à l'intérieur des pores pour conduire à des catalyseurs bi-fonctionnels. Dans ce cas, la partie métallique joue un rôle dans les réactions d'hydrogénation - déshydrogénation et la partie zéolithique dans les réactions catalytiques acides.

Parmi toutes les zéolithes existantes, qu’elles soient naturelles ou synthétiques, seul un petit nombre est utilisé en catalyse au niveau industriel. On peut citer par exemple les zéolithes de type structural **FAU**, **BEA**, **MOR**, **MFI**, **FER**, **LTL**, **MTW** et **TON**.

## 4. Principe de la modélisation moléculaire

### Introduction

Avec le début du vingtième siècle, les lois de la mécanique classique mise en œuvre par Isaac Newton ne permettent plus de décrire le comportement de petites particules [83], telles que les électrons, les noyaux. Afin de résoudre ce problème, la mécanique quantique est apparue permettant ainsi de calculer et par suite de comprendre, les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires. En fait, ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein du système et leur évaluation se fait à l'aide des méthodes et d'outils numériques. Ces dernières sont maintenant au cœur de très nombreuses études en chimie, physique, sciences des matériaux et même en biologie. Cet essor remarquable est sans aucun doute dû à la conjonction de faits

- i)* la mise au point de nouvelles théories et méthodologies permettant des simulations prédictives sur des systèmes réalistes,
- ii)* l'essor formidable des moyens informatiques.

Les méthodes de calculs quantiques se basent sur divers formalismes mathématiques dans lesquels il s'agit d'appliquer l'équation de Schrödinger en prenant en compte toutes les interactions entre les particules constituant les systèmes étudiés. L'impossibilité d'atteindre les solutions de cette équation a incité les Chimistes et les Physiciens théoriciens (Kohn, Sham, Fermi, Born, Oppenheimer, Hartree) à développer un ensemble de méthodes se basant sur des formalismes mathématiques afin d'obtenir les observables de la mécanique quantique : tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation fiables.

## 4.1. Méthodes Ab initio :

### 4.1.1 Généralités :

L'équation de Schrödinger d'écrit une particule par sa fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}, t)$

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad [I-1]$$

$\hat{H}$  où est l'opérateur hamiltonien du système défini par :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta^2 + \hat{V}(\vec{r}, t) \quad [I-2]$$

Le premier terme correspond l'énergie cinétique, le deuxième au potentiel. Dans notre cas nous utiliserons l'équation de Schrödinger indépendante du temps (stationnaire) qui pour un système a N particules et M noyaux s'écrit sous la forme :

$$\hat{H} \Psi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) = E_i \Psi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \quad [I-3]$$

$\hat{H}$  étant l'opérateur hamiltonien pour le système formé de M noyaux et de N électrons. Les coordonnées  $\vec{r}_i$  regroupent les variables d'espace et de spin de l'électron i, les coordonnées  $\vec{R}_k$  celles du noyau k.  $\hat{H}$  Peut se décomposer ainsi :

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2}_{\hat{T}_{elec}} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2}_{\hat{T}_{nucI}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\hat{V}_{Ne}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}}_{\hat{V}_{NN}} \quad [1-4]$$

Les deux premiers termes désignent respectivement l'énergie cinétique des électrons  $T_e$  et celle des noyaux  $T_n$ . Les termes restants désignent les énergies potentielles et qui se répartissent en trois sommations : un premier attractif dû à l'interaction électrostatique entre les noyaux et les électrons  $\hat{V}_{Ne}$ , deux autres répulsifs résultant des interactions

coulombiennes entre, l'un de type électron-électron  $\hat{V}_{ee}$ , l'autre attaché aux interactions noyau-noyau  $\hat{V}_{NN}$  [84] Devant l'impossibilité à trouver une solution exacte de l'équation..[1-4]

Dans le cas des systèmes poly-électroniques à n corps il est nécessaire d'utiliser des approches simplificatrices

#### 4.1.2. Approximation Born Oppenheimer :

De nombreux calculs en physique de la matière sont basés sur cette approximation [85]. Partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux et que leur mouvement est beaucoup plus rapide, une première approximation prend en compte une évolution des électrons dans un potentiel créé par des atomes fixes [86].

La fonction d'onde électronique  $\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$  dépend alors explicitement des coordonnées  $\vec{r}$  et para métriquement des coordonnées.  $\vec{R}$  La fonction d'onde totale se réduira au produit d'une fonction d'onde électronique par une fonction d'onde nucléaire :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad [1-5].$$

L'hamiltonien de l'équation (1.4) peut donc se réduire à un hamiltonien électronique :

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T}_{elec} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad [1-6].$$

Les solutions de l'équation de Schrödinger avec  $\hat{H}_e$  sont des fonctions d'onde électroniques  $\Psi_e$  et des énergies électroniques  $E_e$ . Comme pour l'hamiltonien, l'énergie totale se répartira en deux, l'énergie électronique et l'énergie nucléaire.

L'approximation de Born-Oppenheimer n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables.

#### 4.1.3. Approximation Hartree-Fock (HF):

Cette approximation est très fréquemment utilisée, dans la mesure où elle est à la base de presque toutes les méthodes *ab initio*. Une solution exacte de l'équation [1.36] n'est possible que dans le cas de l'atome d'hydrogène, en raison de l'absence des termes de répulsion coulombienne multiples présents dans les systèmes polyélectroniques. Afin de contourner cette difficulté, une première approximation, celle de Hartree, considère la fonction d'onde multiélectronique d'un système à N électrons comme étant le produit de fonctions à une particule (mono-électroniques), désignées par le terme « orbitale ». La fonction d'onde du système s'écrit sous la forme

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \Psi(x_1)\Psi(x_2)\dots\Psi(x_N) \quad [1-7].$$

La fonction d'onde [1-7] est appelée « produit de Hartree ». La répulsion coulombienne est considérée comme un effet moyen. D'où le nom de cette approximation : principe du champ moyen. La méthode Hartree-Fock applique cette simplification aux électrons d'une molécule. Elle s'écrit sous la forme :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_e(r) + j(r) - K(x) \right] \Psi_i(x) = \varepsilon_i \Psi(x) \quad [1-8].$$

Dans cette équation, on trouve successivement le terme d'énergie cinétique, les termes d'interaction coulombienne électron-noyau  $v(r)$  et de répulsion coulombienne électron-électron  $j(r)$ , enfin le terme d'échange  $k(x)$  [87,88].

Il est à noter que la fonction d'onde  $\Psi$  change de signe au cours de la permutation de deux électrons  $i$  et  $k$  :  $\Psi(\dots, x_i, \dots, x_k, \dots) = -\Psi(\dots, x_k, \dots, x_i, \dots)$

$\Psi(\dots, x_i, \dots, x_k, \dots)$  est une combinaison linéaire de fonctions mono-électroniques où les électrons, considérés comme des fermions, obéissent au principe d'exclusion de Pauli. Une approximation consiste à utiliser un déterminant dit de Slater [89]. Ce dernier est constitué de fonctions mono-électroniques nommées spin-orbitales pour les systèmes à couches fermées où les électrons sont tous appariés. Une fonction bi-électronique écrite sous la forme

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{[\Psi_1(x_1)\Psi_2(x_2) - \Psi_1(x_2)\Psi_2(x_1)]}{\sqrt{2}}$$

génèrera une fonction générale à N

particules de la forme :  $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{\det[\Psi_i(x_k)]}{\sqrt{n!}}$

Ce déterminant de Slater conduit à une fonction d'onde multiélectronique et antisymétrique, respectant le principe d'exclusion de Pauli. La fonction d'onde entre les électrons de même spin est illustrée par un espace entourant l'électron dans la distribution de spins parallèles qualifié de trou d'échange appelé aussi « trou de Fermi ». Ce trou est représenté par une sphère de densité électronique constante et équivalente à la charge d'un électron. Il suit l'électron dans ses déplacements et, par conséquent, tient compte de l'échange : c'est là toute la différence entre la méthode HF et celle de Hartree.

L'équation [ 1-8 ] sera résolue d'une manière auto-cohérente (SCF pour « *Self Consistent*

Field»). Ainsi, la résolution de l'équation HF appliquée à une fonction de départ  $\Psi^0$  donne une nouvelle fonction  $\Psi^1$  et ainsi de suite jusqu'à l'obtention d'une fonction d'onde auto-cohérente à l'ordre  $n$ , lorsque  $\Psi^n \equiv \Psi^{n-1}$  [90,91]. Après convergence, l'énergie est à son minimum et les orbitales génèrent un champ produisant les mêmes orbitales : d'où le nom de cette méthode. Celle-ci est également vibrationnelle, dans la mesure où elle permet d'affirmer que pour l'état fondamental, la valeur de l'énergie associée à n'importe quelle autre fonction sera toujours supérieure à l'énergie associée à la fonction d'onde exacte  $\Psi_0 : E(\Psi) \geq E_0(\Psi)$

L'énergie totale est la somme de l'énergie cinétique et de trois termes d'énergie potentielle

$$E_{tot} = E_{cin} + E_{ne} + E_{coul} - E_x \quad \text{avec} \quad E_{cin} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \Psi_i^*(r) \Delta^2 \Psi_i(r) dr \quad [1-9].$$

$$E_{ne} = \int v(r) \rho(r) dr \quad [1-10]$$

$$E_{coul} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} dr' dr \quad [1-11]$$

$$E_x = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,k} \iint \frac{\Psi_i^*(r)\Psi_k^*(r')\Psi_i(r')\Psi_k(r)}{|r'-r|} dr' dr \quad [1-12].$$

$E_{ne}$  représente l'énergie potentielle classique d'une densité de charge  $\rho(r)$  dans un potentiel externe  $V_{ext}(r)$ .  $E_{coul}$  à son tour est une énergie potentielle due à la répulsion électronique entre deux électrons occupant les positions  $r$  et  $r'$ . La dernière contribution à l'énergie potentielle est un terme d'échange  $E_x$  inexistant en mécanique classique.

Dans cette méthode, la « self-interaction » désignant l'interaction de l'électron avec lui-même s'annule du fait de son inclusion dans le potentiel  $j(r)$  et dans l'opérateur d'échange  $\hat{k}$ . Les méthodes HF considèrent que l'électron est dans un champ moyen des  $N$  électrons [92,93]. Le fait d'annuler cette « self-interaction » est un avantage de la méthode Hartree-Fock par rapport à la DFT.

L'échange entre deux électrons de même spin est bien décrit par une séparation spatiale (répulsion coulombienne). De plus, deux électrons voisins peuvent être de spins opposés (up ↑ et down ↓). La méthode Hartree-Fock ne schématise pas la répulsion entre ces deux, par conséquent, il s'agit de la même interprétation pour les paires d'électrons de même spin et de spin différents. L'énergie se trouve généralement supérieure à la valeur exacte. De ce fait l'énergie de corrélation  $E_{corr}$ , représentant la différence entre l'énergie exacte  $E_{exacte}$  et celle d'HF  $E_{HF}$ , est une quantité négative :  $E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF}$  [ 1-13 ]

$E_{corr}$  sera considérée comme une mesure de l'erreur introduite par l'approximation HF. Comme il y a un trou d'échange excluant les électrons de même spin dans la même région d'espace, un autre trou peut aussi exister pour les électrons de spins opposés, et vu l'application du principe d'exclusion de Pauli, le trou de corrélation (« trou de Coulomb ») sera plus petit que celui d'échange.

Cependant, il existe deux types de corrélations, suivant la manière de séparer les électrons:

- i) une corrélation dynamique à courte distance, due à la répulsion entre deux électrons lors de leurs déplacements respectifs,
- ii) une corrélation non dynamique, dite statistique, liée à l'existence de déterminants de Slater relativement dégénérés en énergie. Cet effet est présent lorsque l'état fondamental d'un système électronique ne peut pas être décrit par un seul déterminant de Slater.

Les équations HF ne sont pas toujours faciles à résoudre. Aussi exprime-t-on les orbitales moléculaires OM comme des combinaisons linéaires de jeux prédéfinis de fonctions mono-électroniques ( $\chi_{\mu}$ ). D'où le qualificatif de cette approximation : LCAO pour « Linear Combination of Atomic Orbitals ». À partir de l'équation des orbitales moléculaires :

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \chi_{\mu} \quad i=1,2,\dots,k \quad [ 1-14 ]$$

Il s'agira de déterminer les coefficients  $C_{\mu}$ . Le déterminant de Slater, solution de l'équation à N électrons, est construit à partir des N/2 orbitales de plus basses énergies

La méthode HF peut être restreinte, RHF pour (« Restricted Hartree-Fock ») et concernera les systèmes à couches fermées, et contraignant les spin-orbitales appariés de spin différents à avoir la même partie spatiale. Une deuxième approche, dite non restreinte, UHF (pour « Unrestricted Hartree-Fock ») [94,95] s'appliquera aux systèmes dits à couches ouvertes. Elle consiste à traiter indépendamment les orbitales  $\alpha$  et  $\beta$ . Les orbitales n'étant plus totalement occupées, le nombre des intégrales à calculer est doublé et demande plus de temps de calcul.

Dans la méthode HF, les électrons sont considérés comme indépendants les uns des autres et se déplace chacun dans un potentiel moyen créé par l'ensemble des électrons. L'électron se trouve sans interaction avec l'électron voisin, ce qui est un inconvénient de cette méthode. D'autres méthodes viennent remédier à ce problème de manque de corrélation

#### **4.1.3.1 Approximation «Post-Hartree-Fock» (HF) :**

Cette approximation propose des effets de corrélation qui ne sont pas pris en compte dans une approche de type HF. Elle fait appel à des fonctions d'ondes corrélées, solution du problème à N électrons sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater.

Les méthodes Post-HF se répartissent par ordre croissant en ressources informatiques d'abord la théorie de perturbation de Møller-Plesset au second ordre (MP2) ; puis viennent les méthodes MP3 et MP4 plus sophistiquées et par suite plus « gourmandes. Parmi ces méthodes, existent également les méthodes d'Interaction de Configuration (CI) et les méthodes MSCF (pour « *Multi Configuration Self Consistent Field* »).

Ces méthodes ne sont pas adaptées aux grands systèmes moléculaires tels que les complexes à transition de spin. Une solution tenant compte de la corrélation pour de tels composés, et qui permet de résoudre le système en fonction de sa densité mono-électronique, est apportée par la théorie de la fonctionnelle de densité DFT [96].

#### **4.1.4. Théorie de la fonctionnelle de densité DFT :**

Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe des méthodes Post Hartree-Fock, ces dernières sont lourdes et inapplicables dans les grands systèmes. Au cours des trente dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT (« Density Functional Theory »), venant compléter les méthodes HF et Post HF, s'est révélée comme particulièrement performante. Cette approche présente plusieurs avantages qui facilitent son utilisation dans différents domaines, surtout en chimie et science des matériaux.

- D'abord, elle inclut dans son formalisme une grande part de la corrélation électronique.
- Elle peut être appliquée à des systèmes aussi différents que les matériaux covalents, ioniques.
- L'aspect mono-électronique permet de donner une interprétation « chimique » de la fonction d'onde. Dans le cas des méthodes Hartree-Fock, il s'agissait d'exprimer l'énergie du système en fonction de la fonction d'onde, alors que dans le cas de la DFT, l'énergie sera une fonctionnelle de la densité électronique du système. Avant de passer aux fondements de la DFT, il nous faut d'abord définir ce qu'est la densité électronique.

##### **4.1.4.1. Densité électronique :**

Dans les sections précédentes, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables. Or, en tant que particule isolée, l'électron ne peut pas être localisé : nous parlerons plutôt de sa probabilité de présence dans un élément de volume  $dr$ , définissant ainsi la densité électronique. En fait, les électrons sont considérés dans leur ensemble (nuage électronique) et la densité électronique localisera les régions de l'espace où les électrons sont les plus probables. Cette probabilité de présence sera définie comme étant l'intégrale multiple du carré de la fonction d'onde.

Il s'agit d'une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées spatiales (x, y, z). Cette quantité s'annule à l'infini ; intégrée sur tout l'espace, elle est égale au nombre total d'électrons N :

$$\begin{aligned} \rho(r \rightarrow \infty) &= 0 \\ \int \rho(r) dr &= N \end{aligned} \quad [ 1-15 ].$$

Contrairement à la fonction d'onde, la densité électronique est une observable qui peut être mesurée par diffraction X neutronique. De ce fait, la densité électronique est riche d'informations : « La connaissance de la densité électronique est tout ce dont nous avons besoin pour une détermination complète des propriétés moléculaires » (E. Bright Wilson, 1965).

Vu l'importance de la densité électronique, plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basée sur cette quantité ont été proposées. Citons l'approche de Thomas-Fermi, consistant à exprimer toutes les contributions à l'énergie électronique totale en termes de densité électronique [97,98]. Le système inhomogène est subdivisé en volumes élémentaires  $d^3r$ , dans lesquels les électrons ont un comportement d'un gaz homogène de densité constante : un tel gaz est appelé *jellium*.

#### 4.1.4.2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

##### 1 - Premier théorème de Hohenberg-Kohn :

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn [99] consiste à justifier théoriquement la relation entre le potentiel et la densité électronique. À une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . En fait, le potentiel est à une constante près, une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ . Ainsi pour un système à N électrons (positions  $R_\alpha$ , charges nucléaires  $Z_\alpha$ ), l'hamiltonien pourra être construit à partir de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ , permettant ainsi de connaître la fonction d'onde  $\Psi_{fond}$  et l'énergie  $E_{fond}$  fondamentale propres du système. L'énergie totale du système

$E[\rho(r)]$  sera donc une fonctionnelle de la densité électronique.

## 2 - Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn :

Hohenberg et Kohn ont montré que toute énergie  $E(\Psi)$ , satisfaisant les limites nécessaires  $\rho(r) \geq 0$  et  $\int \rho(r)dr = N$  et qui est associée à un potentiel extérieur  $V_{ext}$ , est toujours supérieure ou égale à celle de l'état fondamental  $E[\rho(r)]$ . Dans ce cas, l'énergie de l'état fondamental s'écrira sous la forme :

$$E[\rho(r)] = T'[\rho(r)] + E'_{xc}[\rho(r)] + \int V_{ne}(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_i)\rho(r_j)}{r_{ij}} dr_i dr_j \quad [1-16].$$

Les termes :  $\int V_{ne}(r)\rho(r)dr$  représentent l'interaction électrostatique électron-noyau alors que le terme  $\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_i)\rho(r_j)}{r_{ij}} dr_i dr_j$  correspond à la répulsion électrostatique électron-électron.

$T'[\rho(r)]$  représente l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction répartie en:

- Échange dû à l'anti-symétrisation de la fonction d'onde,
- Corrélation « statistique » qui se définit comme étant l'échange des électrons de niveaux d'énergie quasi dégénérée,
- Corrélation « dynamique » qui consiste à minimiser l'énergie des électrons,

- Auto-interaction dépendant du terme de répulsion électron-électron.

### **Théorèmes de Kohn-Sham :**

L'idée de Kohn et de Sham est d'utiliser un système fictif de  $N$  électrons non interagissant, de même densité électronique que le système en interaction, et de remplacer ainsi le terme  $T'[\rho(r)]$  par le terme  $T[\rho(r)]$  représentant l'énergie cinétique du gaz d'électron sans interaction. Cette correspondance entre un système d'électrons en interaction et un système sans interaction a en fait plusieurs conséquences, parmi lesquelles le passage d'une description, basée sur la fonction d'onde à  $N$  électrons, à une autre avec  $N$  fonctions d'ondes mono-électroniques. Pour décrire l'état fondamental électronique Kohn et Sham proposent de remplacer la fonctionnelle d'énergie de Hohenberg et Kohn par un système d'équations auto-cohérentes à un électron [100].

La résolution de ces dernières, appelées équations de Kohn-Sham, permet par conséquent de minimiser l'énergie  $E[\rho(r)]$ . Elles sont couplées par la densité électronique

$$\rho(r) = \sum_i \Psi_i(r) \Psi_i^*(r)$$

inclue dans la solution obtenue d'une façon itérative.

Afin d'augmenter les orbitales en terme de base de fonction d'ondes, différentes bases peuvent être utilisées. Une fois ces dernières choisies, les orbitales sont utilisées pour déterminer la meilleure densité  $\rho(r)$  au travers du cycle auto-cohérent.

#### 4.1.4.2. Trou d'échange et de corrélation :

La densité de spin  $\rho_2(r_1, r_2)$  représente la probabilité de trouver deux électrons avec des spins  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  quelconques dans deux éléments de volume  $d\mathbf{r}_1$  et  $d\mathbf{r}_2$ ,

$$\rho_2(r_1, r_2) = N(N-1) \int \dots \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad [1-17]$$

Pour des fermions chargés tels que les électrons, la probabilité de trouver l'électron 1 en  $r_1$  est largement dépendante de la position de l'électron 2 : nous dirons que leurs mouvements sont corrélés. Mais la nature des fermions fait que les électrons se repoussent à cause de la répulsion Coulombienne. Le principe de Pauli ainsi que la corrélation inter-électronique interdisent la présence des électrons de spin ( $\sigma = \pm 1/2$ ) dans la même région de l'espace au moyen du trou d'échange-corrélation (XC). Le terme « trou » représente la diminution de la densité électronique en  $r_2$  liée aux interactions électron-électron non classiques. La probabilité d'occupation spatiale s'écrit alors :

$$\rho(r_1^{\sigma_1}, r_2^{\sigma_2}) = \rho(r_{1/2}) \quad [1-18]$$

$$\rho(r_{1/2}) = \rho(r_1) [\rho(r_2) + \rho_{xc}^{trou}] = \rho(r_1)\rho(r_2) + \rho(r_1)\rho_{xc}^{trou} \quad [1-19]$$

Le premier terme correspond à l'interaction coulombienne, alors que le deuxième terme représente l'interaction d'une densité électronique avec celle d'un trou d'échange-corrélation.

La matrice densité est ainsi définie et normalisée pour les paires d'électrons  $\mathbf{r}_1$  et  $\mathbf{r}_2$  de spins respectifs  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$

$$\sum_{\sigma_1 \sigma_2} \iint d^3 r_1 d^3 r_2 \rho(r^{\sigma_1}, r^{\sigma_2}) = N(N-1) \quad [1-20]$$

Cependant la densité d'échange-corrélation peut s'exprimer sous la forme  $\rho_{xc}^{trou}(r_1, r_2)$  :

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \iint d^3 r_1 d^3 r_2 \frac{\rho(r_1, r_2)}{|r_1 - r_2|} = \frac{1}{2} \iint d^3 r_1 d^3 r_2 \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} + \frac{1}{2} \iint d^3 r_1 d^3 r_2 \frac{\rho(r_1)\rho_{xc}^{trou}(r_1, r_2)}{|r_1 - r_2|} \quad [1-21]$$

$$V_{ee} = U + E_{XC}$$

$U$  est le terme d'énergie électrostatique et  $E_{XC}$  celui d'échange corrélation définie comme étant l'interaction d'une densité électronique avec celle probabiliste d'un trou d'échange-corrélation. Un autre paramètre peut également être introduit qui permet de définir l'amplitude de la corrélation :  $\lambda$  [101]. Pour  $\lambda = 0$ , la corrélation est nulle et il n'y a pas d'interaction sur le système, alors que pour  $\lambda = 1$ , le système sera entièrement corrélé.

$$\text{La densité de probabilité s'écrira alors : } \rho_\lambda(r_1 \sigma_1, r_2 \sigma_2) = \rho_\sigma(r_1) n_\lambda(r_1 \sigma_1, r_2 \sigma_2) \quad [1-22]$$

$n_\lambda(r_1 \sigma_1, r_2 \sigma_2)$  est la probabilité de trouver un électron de spin  $\sigma_2$  dans le volume élémentaire  $d^3 r_2$  en  $r_2$  pourvu qu'un électron de spin  $\sigma_1$  soit dans le volume  $d^3 r_1$  en  $r_1$

#### 4.1.4.3. Approximations en DFT

##### 4.1.4.3.1. Approximation locale de la densité (LDA) :

La fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}$  est une grandeur physique dépendante de plusieurs paramètres comme la densité électronique, l'énergie cinétique, etc. Afin d'obtenir une bonne approximation de cette fonction, elle doit reproduire au mieux les caractéristiques physiques du trou d'échange-corrélation. Elle se base sur les propriétés

d'un gaz homogène d'électrons ; la densité électronique et la fonction d'onde sont considérées localement comme constantes. La fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{XC} [\rho(R)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(r) d^3r \quad [1-23]$$

Où  $\varepsilon_{XC}$  représente la densité d'énergie d'échange-corrélation par quasi-particule. Elle se répartit en deux termes  $\varepsilon_x$  et  $\varepsilon_c$  qui désignent respectivement l'échange et la corrélation. Cette répartition permet d'utiliser l'énergie d'échange proposée par Dirac pour le gaz homogène d'électrons :

$$\varepsilon_{XC} [\rho] = -\frac{3}{4\pi} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{4/3} \quad [1-24]$$

Par le concept de LDA il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale d'un système inhomogène. L'énergie de corrélation d'un gaz uniforme d'électrons n'est pas déterminée exactement. Cependant, certaines expressions approchées permettent de décrire les densités électroniques faibles ou élevées. Cette approximation considérée localement permet de décrire correctement les systèmes ayant une densité électronique variant faiblement dans l'espace. Par contre, la LDA, présente des inconvénients: certaines grandeurs sont surestimées, telles que les énergies de cohésion, d'autres sont sous-estimées, telles que les longueurs de liaisons [102]. Nous noterons que la LDA traite l'échange localement, alors que la méthode HF le traite sur tout le système rendant cette dernière mieux adaptée à ce genre de problème

#### 4.1.4.3.2. Introduction du terme de spin :

L'introduction de la notion de spin dans l'approximation de la LDA conduit à la LSDA (« Local Spin Density Approximation »). La densité électronique se divisant en deux populations  $\rho(\uparrow)$  et  $\rho(\downarrow)$ , l'énergie sera alors :

$$E_{XC}^{LSDA} [\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)) \rho(r) d^3r \quad [1-25]$$

$\varepsilon_{XC}^{LSDA}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})$  étant l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons uniforme de densité  $\rho(r)$ . Elle se répartit en terme d'échanges et en terme de corrélation :

$$\varepsilon_{XC}^{LSDA}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = \varepsilon_X(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) + \varepsilon_C(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) \quad [1-26]$$

L'avantage de cette approximation est qu'elle permet de décrire des systèmes placés dans un champ magnétique externe et d'accéder à la susceptibilité. La LSDA convient aussi bien aux systèmes dont la variation de la densité électronique est lente qu'aux systèmes dont la densité électronique varie rapidement, ce qui la rend d'un usage plus fréquent que la LDA [103]. Cependant, elle aussi surévalue les énergies de liaisons et donne des « gaps » trop faibles pour les semi-conducteurs et les composés isolants.

#### 4.1.4.3.3. Introduction d'un gradient à l'approximation locale :

Afin de corriger les erreurs de la LDA (la sous-estimation de l'énergie d'échange d'un pourcentage de 10 à 15 %, alors que la corrélation était surestimée de presque 200 % [104]), d'autres approximations ont vu le jour. Dans un premier temps, les auteurs ont introduit un terme de gradient dans l'expression de l'énergie, en traitant la LDA comme le premier terme d'une série de Taylor :

$$E_{XC}^{GEA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}^{GEA}(\rho(r)) \rho(r) dr + \int C_{XC}(\rho(r)) \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho^{3/2}(r)} dr + \dots \quad [1-27]$$

Cette forme de fonctionnelle constitue l'approximation du gradient GEA (« *Gradient Expansion Approximation* »). Cette approximation donnant des résultats moins bons que la LDA, la fonctionnelle  $E_{XC}^{GEA}[\rho]$  a été modifiée afin de respecter les principales conditions aux limites. L'approximation résultante est appelée GGA pour « *Generalized Gradient Approximation* » :

$$E_{XC}^{GGA} [\rho, \nabla \rho] = \int \varepsilon_{XC}^{GGA} (\rho(r), \nabla \rho(r)) dr \quad [ 1-28 ]$$

Les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément :

$$E_{XC}^{GGA} [\rho, \nabla \rho] = E_X^{GGA} (\rho, \nabla \rho) + E_C^{GGA} (\rho, \nabla \rho) \quad [ 1-29 ]$$

Comme nous l'avons vu, le problème de la LDA était l'échange ; une attention particulière sera donnée au développement de cette partie :

$$E_X^{GGA} [\rho, \nabla \rho] = E_X^{GGA} - \int F(s(r)) \rho^{4/3}(r) dr \quad [ 1-30 ]$$

$F$  étant la fonction du gradient réduite :

$$s(r) = \frac{|\vec{\nabla} \rho(r)|}{\rho^{4/3}(r)}$$

Plusieurs fonctions se basant sur cette approximation ont été proposées : citons les fonctions de Becke 88 (B88) [105], la fonction de Perdew/Wang 86 (PW86) [106] :

- **B88** : La fonctionnelle d'échange B88 est basée sur une analyse dimensionnelle de la densité d'échange :

$$F^{B88}(s) = \frac{\beta_s^2}{1 + 6\beta s \sin^{-1} h(s)}$$

$\beta$  étant un paramètre empirique déterminé par analyse des moindres carrés des énergies d'échange des six atomes de gaz rares (de He à Rn) : la valeur de  $\beta$  qui minimise l'erreur est égale à 0.0042 u.a.

- **PW91** : Perdew et Wang [107] : celle-ci provient d'une modification de cette fonctionnelle  $F$  afin de satisfaire à d'autres conditions.
- **PW86** : Cette fonctionnelle est basée sur une expansion du gradient du trou d'échange-corrélation autour de sa forme LSDA :

$$F^{PW86}(s) = \left[ 1 + 1,296 \left( \frac{s}{p} \right)^2 + 14 \left( \frac{s}{p} \right)^4 + 0,2 \left( \frac{s}{p} \right)^6 \right]^{1/15} \text{ avec } (24\pi^2)^{1/3}$$

Précisons que les fonctionnelles de corrélation ont des formes analytiques beaucoup plus compliquées et qui ne peuvent pas être comprises à l'aide de raisonnements physiques actuels simples.

#### 4.1.4.4. Fonctionnelles hybrides pour le calcul moléculaire :

Quand Kohn et Sham proposèrent leur approche en 1965, ils avaient mentionné l'intérêt d'avoir un terme d'échange exact. Ils avaient déjà formalisé une expression formelle pour l'énergie d'échange-corrélation, basée sur l'approximation de Hartree-Fock, alors que le terme de corrélation restait inchangé par rapport à celui de la LDA. L'utilisation de cette fonctionnelle permettait au potentiel effectif d'avoir un comportement asymptotique correct. Bien que fonctionnant correctement sur les atomes, les résultats sont décevants pour les molécules. La GGA donne de meilleurs résultats. La raison en est le caractère artificiel de la séparation des termes d'échange et de corrélation : en combinant le terme d'échange non local provenant de l'équation HF, avec un trou de corrélation local (LDA), l'auto-cohérence de la description du trou local a été perdue. Pour cela, le choix de Becke était d'utiliser différemment l'échange exact, en incluant une partie de celle-ci dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation [108]. L'expression résultante se compose de trois paramètres ; par suite, elle est désignée par B3 [109] :

$$E_{XC} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{exact} - E_X^{LDA}) + a_x \Delta E_X^{B88} + a_c \Delta E_C^{PW91} \quad [ 1-31 ]$$

Les coefficients  $a_0$ ,  $a_x$  et  $a_c$  sont déterminés de manière semi-empirique par ajustement sur les données expérimentales  $E_{XC}^{exact}$  représente ici l'énergie d'échange exacte obtenue à partir d'un calcul HF.  $a_0$  peut être reliée au caractère « particules indépendantes » du système.  $a_x$  et  $a_c$  aident à optimiser les corrections du gradient pour l'échange et pour la corrélation. Il s'agit donc dans l'équation ci-dessus de prendre en compte l'échange exact de la manière la plus simple et de retrouver la limite du gaz d'électrons uniforme. Un résultat intéressant de cette approximation est la précision améliorée sur les énergies, meilleure que celle obtenue en utilisant l'approximation GGA.

À titre d'exemple, l'énergie d'échange-corrélation dans le cas de la fonctionnelle hybride B3LYP (constituée de la fonctionnelle B88 à trois paramètres et de la fonctionnelle de corrélation LYP de Lee, Yang et Parr [110]) s'écrit sous la forme :

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LSDA} + aE_{XC} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1-c)E_C^{LSDA} \quad [ 1-32 ]$$

avec  $a = 0,2$ ,  $b = 0,72$  et  $c = 0,81$ .

Les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont des quantités semi-empiriques déterminées par un lissage des chaleurs de formation d'un ensemble standard de molécules. Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis sur un grand nombre de systèmes [111].

Notons qu'au cours de ce travail, nous avons utilisé essentiellement les fonctionnelles B3LYP

#### 4.1.4.4.1. Bases utilisées dans le calcul moléculaire :

Dans ce paragraphe, nous allons décrire les fonctions de base. Les quatre types de fonctions de base ou orbitales atomiques les plus utilisées sont :

- Les orbitales de type Slater ou STO (« *Slater Type Orbitals* ») [112],

- Les orbitales de type Gaussienne ou GTO (« *Gaussian Type Orbitals* ») [113],
- Les fonctions de base numérique,
- Les ondes planes.

Les orbitales de type Slater s'écrivent en coordonnées sphériques sous la forme :

$$\chi^{STO} = (r, \theta, \phi) = N Y_{l,m} r^{n-1} e^{-\xi r} \quad [1-33]$$

$N$  étant le facteur de normalisation,  $n$ ,  $l$  et  $m$  sont les nombres quantiques  $l, m$  et  $Y_{l,m}$  sont les fonctions harmoniques usuelles décrivant la partie angulaire de la fonction. Ces fonctions présentent une décroissance correcte avec  $r$  de type exponentiel.

Pour les orbitales de type gaussienne, chaque fonction est centrée sur un atome défini par sa position  $R_A$ . Elle possède une certaine ressemblance avec les orbitales atomiques (OA) correspondant aux solutions des équations HF pour les atomes isolés.

$$\chi(r - R_A) = P(r, R_A) \sum_p d_{p\mu} g_p(\alpha_{p\mu}, |r - R_A|) \quad [1-34]$$

avec  $g_p$  et  $P(r)$  définis par :

$$g_p(\alpha, r) = e^{-\alpha r^2}$$

$$P(r) = c x^n y^m z^l$$

Les gaussiennes de type  $s$ ,  $p$ ,  $d$ , etc. ... ne sont que les solutions du polynôme de degré 0, 1, 2, etc. ... La partie angulaire  $P(r)$  de la fonction est constituée d'un polynôme de degré variable. La partie radiale de la fonction est une combinaison linéaire de gaussiennes primitives, notées  $g_p$ . Selon que les différents paramètres nécessaires à l'expression des GTO, les coefficients  $d_{\mu p}$  et les exposants  $\alpha_{\mu p}$  de la contraction, ainsi que ceux du polynôme sont fixés, ils définiront la base du travail.

Même si la base est qualifiée de minimale, elle permet de décrire tous les électrons dans un atome. Nous pouvons définir les bases suivantes selon les fonctions harmoniques  $\xi$  :

- La base simple  $-\xi$  ou SZ lorsqu'il s'agit d'une seule contraction,

- La base double - $\xi$  ou DZ lorsqu'il s'agit de deux contractions,
- La base triple - $\xi$  ou TZ dans le cas de trois contractions,
- Etc...

La DZ est en fait construite en doublant le nombre de fonctions de base minimal pour décrire la fonction d'onde avec plus de souplesse et de précision.

Il existe aussi les orbitales de valences « Split-Valence » (SV) construites en augmentant le nombre de fonctions de chaque type de symétrie pour les niveaux de cœur.

Des fonctions de polarisations peuvent être ajoutées permettant d'accroître la qualité des résultats. Elles serviront à décrire la distorsion du nuage électronique par rapport à la symétrie sphérique de l'atome.

Les bases désignées par Pople [114,115] sont de type SV, caractérisées par :

- n-ijG pour les bases DZ,
- n-ijkG pour les bases TZ.

n étant le nombre de primitives pour les orbitales internes alors que i, j et k sont les nombres de primitives pour les orbitales de valence. Une fonction de polarisation ajoutée donnera une notation n-ijG\*\*.

Le code de calcul GAUSSIAN03 [116] dispose d'une grande variété de fonctionnelles d'échange-corrélation, les fonctionnelles hybrides y sont présentes, d'autres part, il est possible d'ajuster la B3LYP en la transformant. C'est avec ce code de calcul que nous avons pu optimiser les structures et calculer ainsi les spectres vibrationnelles à partir de ce code de calcul.

## 4.2. Stratégie :

L'objectif notre travail est d'expliquer la structure. Cette diversité de taille nécessitait des modélisations adaptées.

La méthode DFT (Density Functional Theory) est implanté dans le logiciel GAUSSIAN03 ont été utilisées pour l'étude de la stabilité de la molécule

GAUSSIAN03 utilise des bases d'orbitales atomiques différentes et les calculs n'étant pas effectués exactement au même niveau, des calibrations sur les géométries et/ou sur les énergies relatives seront nécessaires pour la comparaison des résultats.

### 4.2.1. Bases d'orbitales atomiques :

- **Les bases de gaussiennes :**

Les bases standards utilisées dans les calculs *ab initio* et DFT, par exemple avec le logiciel GAUSSIAN, sont des combinaisons linéaires de fonctions gaussiennes centrées sur les noyaux de la molécule considérée. Un tel choix de représentation des fonctions est très avantageux surtout pour le calcul des intégrales multicentriques, car le produit de deux gaussiennes centrées en deux points différents est une gaussienne centrée en un autre point.

Ainsi, toutes les intégrales de répulsion électronique se ramènent à une somme d'intégrales mono-centriques qui se calculent aisément. La précision des résultats dépend fortement du nombre de gaussiennes utilisées pour développer chaque orbitale.

Une fonction gaussienne n'est pas à priori bien adaptée pour décrire une densité électronique. Pour éviter ce problème, on utilise des gaussiennes multiples pour représenter une même orbitale. On sait intuitivement que certaines parties de la densité électronique des atomes restent inchangées quel que soit la molécule dont ils font partie. Il s'agit en particulier des régions proches du noyau. On détermine donc les coefficients d'une combinaison linéaire de fonctions gaussiennes, dites coefficients de contraction, une fois pour toutes, par un calcul sur l'atome seul. Seules les gaussiennes d'exposants faibles, destinés à décrire la partie externe de la densité électronique de chaque atome, ne sont pas contractées.

- **Les bases tous électrons**

De nombreuses bases de fonctions gaussiennes ont été développées depuis 30 ans environ, l'un des ensembles les plus complets étant dû à l'équipe de J. A. Pople, différentes bases d'orbitales atomiques, de qualités variées, ont été utilisées au cours de ce travail. Celles-ci sont décrites dans les paragraphes suivants, ainsi que les notations abrégées pour les nommer par la suite.

- **Les bases initiales (utilisées pour l'optimisation de géométries) :**

La grande majorité des optimisations de géométries réalisées avec GAUSSIAN03 utilise la base d'orbitales atomiques notées BS1 et Puisque notre molécule contient les atomes H, C, N, O, la base standard utilisée c'est 6-31G [117]. Cela signifie que l'on décrit les couches de cœur avec six gaussiennes par fonction contractée.

Pour la partie interne de chaque orbitale de valence, on utilise une contraction de trois gaussienne, et pour la partie externe, une seule gaussienne (ce qui permet une bonne adaptation à l'environnement de l'atome). Enfin, pour tous les atomes, on ajoute une fonction gaussienne de nombre quantique azimuté supérieur, appelée fonction de polarisation, ce qui donne une meilleure description de la déformation du nuage électronique de l'atome dans la molécule.

L'ensemble de ces fonctions constitue la base.

#### **4.2.3. Fonctions de base :**

Les spinorbitales moléculaires  $\chi_i$  sont écrites comme des combinaisons linéaires des orbitales atomiques ( $\Phi_v$ )

$$\chi_i = C_{1i}\phi_1 + C_{2i}\phi_2 + \dots$$

Les orbitales atomiques  $\Phi_v$  sont appelées fonctions de base, elles sont habituellement décrites par une combinaison linéaire de fonctions gaussiennes.

La base 6-31G contient

- une fonction de base pour les états de cœur décrite par 6 gaussiennes
- deux fonctions de base pour les états de valence décrites respectivement par 3 et 1 gaussiennes

#### 4.3. Avantages et inconvénients des méthodes de Chimie Quantique :

##### ➤ Inconvénients

- Les calculs peuvent être très longs
- Nécessite une bonne connaissance des équations de base

##### ➤ Avantages

- Donne des informations sur toutes les propriétés liées à la structure électronique
- Les méthodes peuvent donner des informations très fiables
- On travaille à 0 K, mais on peut également prendre en compte la température
- Applications des méthodes de chimie quantique
- Recherche de conformations stables et évaluation des courbes de potentiel
- Recherche de propriétés électroniques
  
- Densité électronique et répartition de cette densité
- Chaleur de formation
- Potentiel d'ionisation
- Énergie de dissociation
- Réactivité et chemins réactionnels

➤ **Le choix des méthodes :**

Pour les grosses molécules (>1000 atomes) : protéines ou polymères, les capacités informatiques actuelles ne permettent pas de faire de la Chimie Quantique sur toute la molécule,

→ Mécanique Moléculaire (MM)

Pour les plus petites molécules on peut utiliser la chimie quantique (QM)

- jusqu' à 1000 atomes : méthodes semi-empiriques
- jusqu' à 100 atomes : méthodes DFT ou ab initio.

## **Chapitre II: Protocoles et techniques de caractérisation et Modélisation moléculaire**

## Chapitre II: Protocoles et techniques de caractérisation et Modélisation moléculaire

### II.1.SOURCES DES REACTIFS UTILISE :

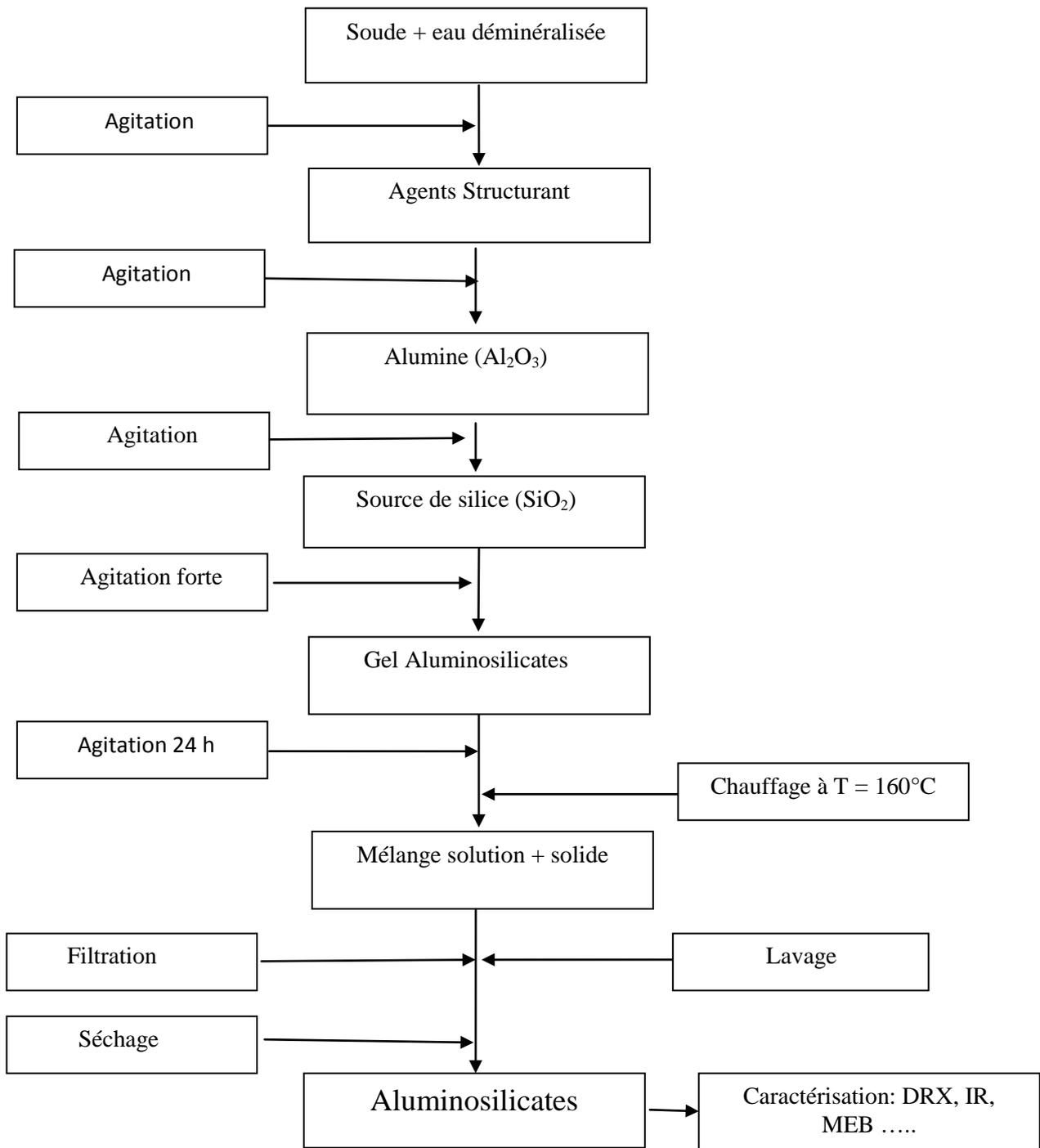
Dans ce chapitre, ils seront décrits les protocoles d'obtention des aluminosilicates préparés en présence des structurants organiques décrits dans le Tableau 2.1, ainsi que les méthodes expérimentales de caractérisation utilisées telles que la diffraction de rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FTIR), les analyses thermiques (TG-ATD) et chimiques (EDX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie UV-Visible à réflectance diffuse (DRUV). Il sera aussi décrit pour chaque technique le mode de préparation des échantillons et les conditions d'analyse.

**Tableau 2.1** : Réactifs utilisés et leur description

Sources	Réactif	Pureté	Fournisseur
Silicium	Silica gel (SiO <sub>2</sub> )	Pure	Fluka
Cation alcalin	NaOH	> 98%	Fluka
Agent Stucturant	R1-N	99%	ACROS
Agent Stucturant	Zur-N	99%	Merck
Aluminium	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pure	Prolabo
Nitrate de cuivre	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	99%	Panreac
de cuivre	CuSO <sub>4</sub> , 5H <sub>2</sub> O	99%	Biochem
de cuivre	CuCl <sub>2</sub>	99%	Biochem

L'objectif principal est la mise au point de nouveaux matériaux aluminosilicates de type zéolithes.

Le schéma de la **Figure 2.1** résume le processus utilisé.



**Figure 2.1.** Organigramme de synthèse d'Aluminosilicates

## **II.2. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE DE ZEOLITHE/COMPOSITE :**

Les protocoles de synthèse comprennent la préparation du milieu réactionnel, le traitement hydrothermal permettant la cristallisation des zéolithes en milieu fermé et les étapes de lavage, et séchage des solides.

La première étape consiste en la préparation du gel. A la solution alcaline de soude est l'agent structurant Zur-N ou R1-N, l'alumine est ensuite ajoutée sous agitation par petite quantité jusqu'à complète dissolution. A la solution obtenue est ajoutée ensuite la source de silice par petites quantités et sous forte agitation, un gel réactionnel est obtenue à la fin de la réaction.

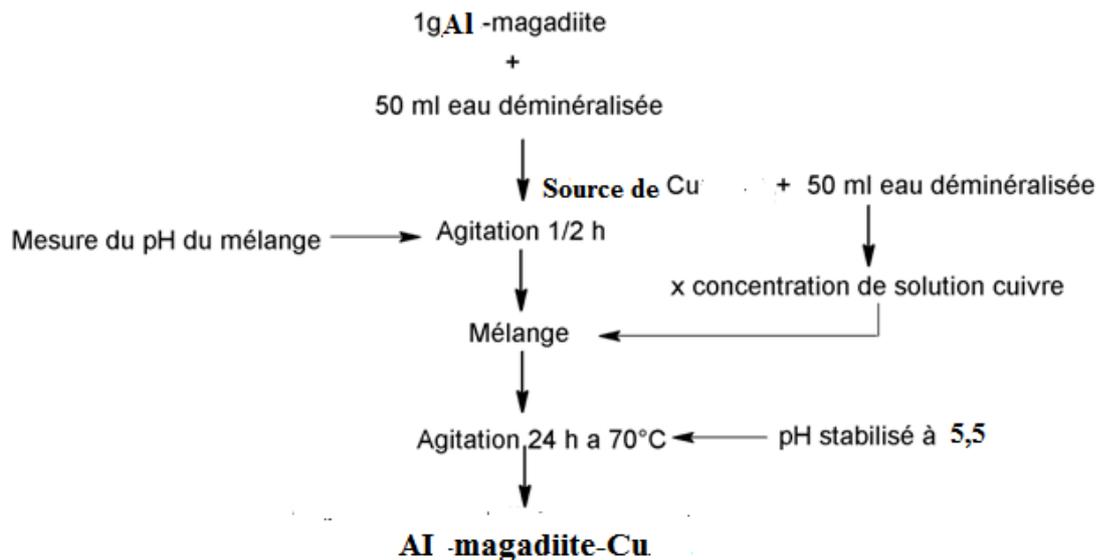
La seconde étape concerne le mûrissement du gel. Le gel ainsi formé, est maintenu sous agitation à température ambiante pendant une durée de 24 heures afin d'homogénéiser le gel avant le traitement hydrothermique.

La troisième étape correspond à la cristallisation de l'hydrogel, au terme de la période de mûrissement, le gel est transféré dans un autoclave en acier inoxydable revêtu d'une chemise en Téflon. Ce dernier est placé dans une étuve réglée à la température de cristallisation qui varie entre 150°C et 160 °C. La cristallisation du gel est effectuée pendant quelques jours, sous pression autogène.

En fin de synthèse, l'autoclave est refroidi à l'eau. Le mélange obtenu qui se présente sous la forme d'une phase solide et d'une phase liquide est filtré afin de récupérer la phase solide. Cette dernière est lavée plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer toutes traces d'espèces dissoutes. Elle est ensuite séchée à 60°C pendant 24 heures. Le tableau donne le résumé des synthèses effectuées :

### **1.2 II.3 Protocole de l'échange ionique :**

En vue de l'application biologique qui fera l'objet du 4<sup>ème</sup> chapitre, certains échantillons synthétisés ont subi l'échange ionique avec différents sels de cuivre (Tableau2-1 ) afin de déterminer l'influence de l'anion sur la réaction d'échange. Le protocole d'échange d'ions est schématisé sur la figure **2.2**



**Figure 2 2:** Protocole de préparation des matériaux échangés avec le cuivreII.

## II.4.TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Dans le cadre de ce travail, l'étude des propriétés physico-chimiques des matériaux synthétisés est obligatoire pour obtenir des informations sur leurs structures et leurs morphologies. Pour cela, nous avons utilisé la diffraction de rayons X sur poudre, la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), la microscopie optique et microscopie électronique à balayage couplée à l'EDX, les analyses thermiques et la spectroscopie UV-visible à reflectance diffuse (UVRD).

### II.4.1 Diffraction des rayons X :

La diffractométrie des rayons X (DRX) est une technique d'analyse physico-chimique, structurale non destructive fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction n'a lieu que sur la matière cristalline. Pour les matériaux non cristallins, on parle de diffusion.

#### II.4.1.1 Principe :

Découverts en 1895 par le physicien allemand Röntgen, les rayons X sont à la base de différentes techniques d'analyse comme la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie. Ces radiations électromagnétiques ont une longueur d'onde de l'ordre de l'Angström (0.5 à 2.5 Å°).

La théorie de la diffraction de rayons X repose sur la loi de Bragg illustrée par la figure 2.3.

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans atomiques, appelés plans réticulaires, séparés d'une distance caractéristique, la distance inter-réticulaire ( $d_{hkl}$ ). Lorsqu'un faisceau de rayons X irradie un matériau cristallin, il est réfléchi par une famille de plans d'indice de Miller (h,k,l) rencontrés sous un certain angle, appelé angle de Bragg ( $\theta$ ). Les rayons X diffractés lors du balayage angulaire de la surface de l'échantillon sont collectés par un détecteur. Chaque pic de diffraction correspond donc à un angle  $\theta$  qui peut être relié à la distance inter-réticulaire d'après la loi de Bragg.

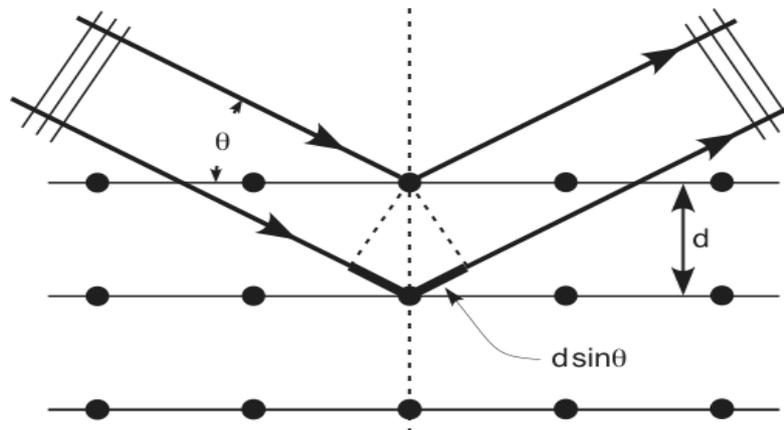
$$2. d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda$$

Où :

$d_{hkl}$  : distance entre deux plans d'indice de Miller hkl en Å.

$\theta_{hkl}$  : angle de Bragg en °.

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement en Å



**Figure 2.3** : Illustration de la loi de Bragg

#### II.4.1.2 Appareillage :

L'appareil utilisé dans le présent travail est un diffractomètre modèle Philips PW 1830, opérant sous un voltage à 40kV et un courant de 30mA et utilisant la radiation  $K\alpha$  du cuivre  $\lambda=1.54184 \text{ \AA}$ . les diffractogrammes sont enregistrés dans le domaine angulaire  $2\theta$  entre 0 et  $70^\circ$  et avec un pas de  $0.02^\circ/s$ .

## II.4.2 Analyses par microsonde électronique (EDAX)

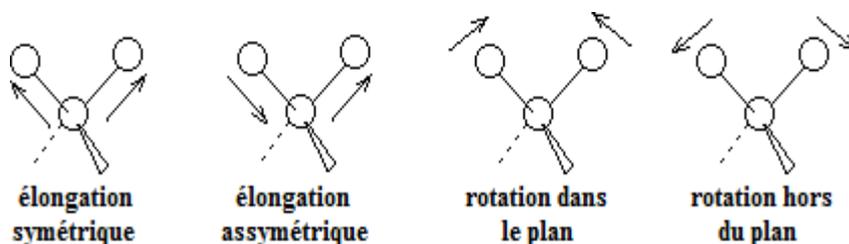
La composition en éléments Al, Na, Cu, Si, O des matériaux préparés a été déterminée par microscopie électronique à balayage PHILIPS XL 30 équipé d'une sonde d'analyse EDAX («Energy Dispersive X-ray fluorescence Analysis») de type OXFORD ISISENERGY. Les cristaux sont préalablement noyés dans une résine époxy polymérisable, polis puis métallisés par dépôt d'une fine couche de carbone. Le diamètre de résolution de la sonde étant de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$  et la profondeur d'analyse d'environ 3 à 5  $\mu\text{m}$ , les cristaux à analyser doivent présenter des dimensions de l'ordre de 5  $\mu\text{m}$  au minimum. Afin de déterminer la répartition des éléments dans les solides, des cartographies X et des lignes de profils en concentration ont été réalisées.

## II.4.3 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (ou IR) est une technique optique qui nous a permis d'étudier les liaisons chimiques afin que soit déterminées les fonctions chimiques existantes dans l'échantillon.

### II.4.3.1 Principe :

La spectrométrie IR est une technique basée sur l'absorption de ces ondes par les molécules organiques ou inorganiques, La fenêtre spectrale où les ondes IR sont généralement utilisées est comprise entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ . Ce qui induit des vibrations des liaisons chimiques. Ces vibrations peuvent être de deux types, selon l'énergie de l'onde absorbée: élongation ou rotation. Les premières consistent en un mouvement le long de la liaison chimique, de telle manière que la distance interatomique varie. Les secondes font intervenir une modification de l'angle entre deux liaisons chimiques partageant un atome (**Figure 2.4**).



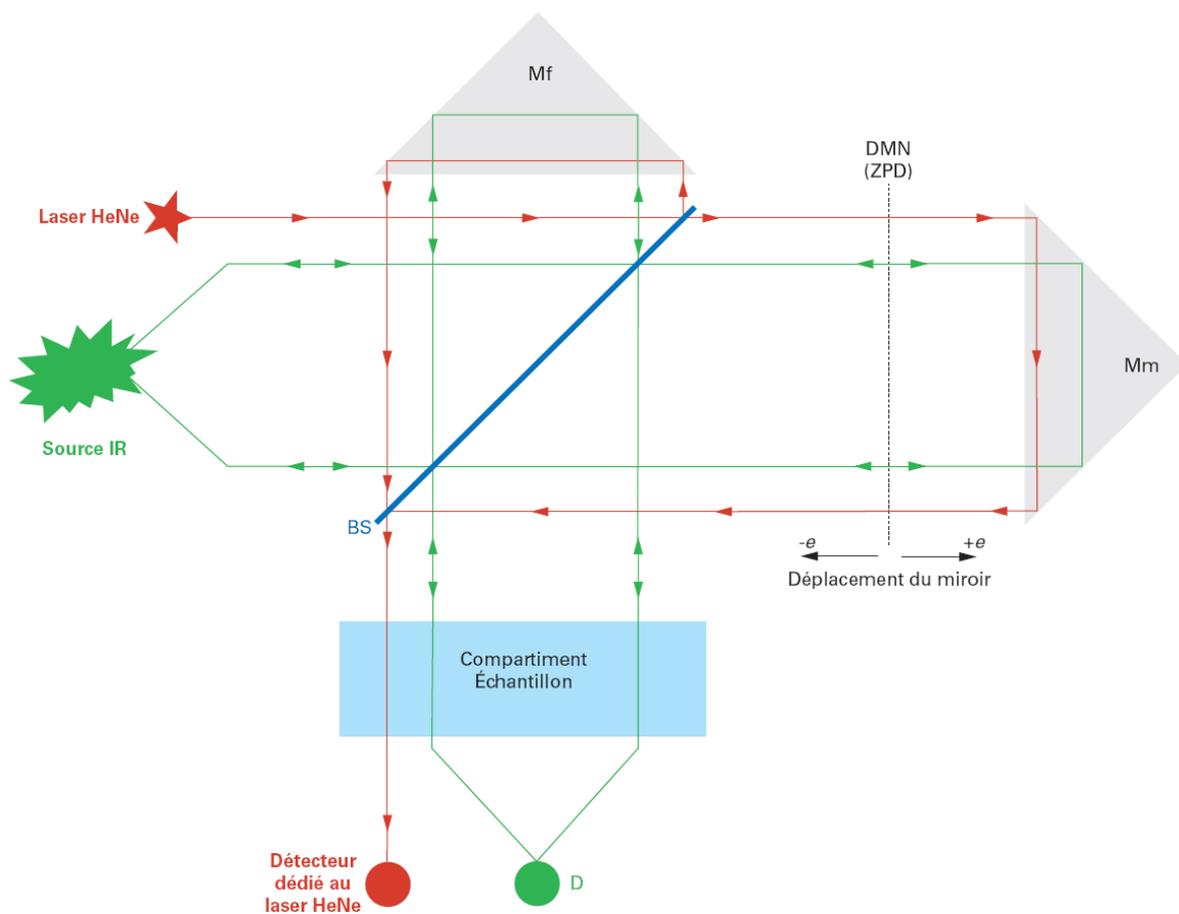
**Figure 2.4** : les modes de vibration possibles.

La position des bandes observées sur les spectres IR entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  est donnée en nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ), qui est proportionnel à l'énergie de vibration. Ainsi, les vibrations d'élongation sont observées pour des grandes valeurs de nombre d'onde, et inversement, les vibrations de rotation sont observées pour des plus faibles valeurs

### II.4.3.2 Appareillage :

Le faisceau émis par la source est divisé en deux par une lame séparatrice. Chaque portion du faisceau est renvoyée par un miroir. L'un des miroirs est fixe, mais le second est amovible. Cet ensemble (miroirs + lame séparatrice) forme l'interféromètre. Le fait de modifier la position du miroir amovible induit une différence de marche entre les deux faisceaux séparés, Ceux-ci sont ensuite convertis, par transformée de Fourier, en ce qui correspond à un point du spectre IR (**Figure 2.5**). Le spectre complet est obtenu en modifiant la position du miroir amovible de manière à balayer toute la gamme souhaitée.

Les échantillons à analysés (état solide) sont broyés en poudre fine et mélangés avec du KBr puis pressés sous une pression de 8 tonnes pour en faire des pastilles. Chaque pastille contient 0,35 à 0,5 mg de matériau dans 70 mg de KBr.



**Figure 2.5** : Schéma général d'un spectromètre IR à transformée de Fourier

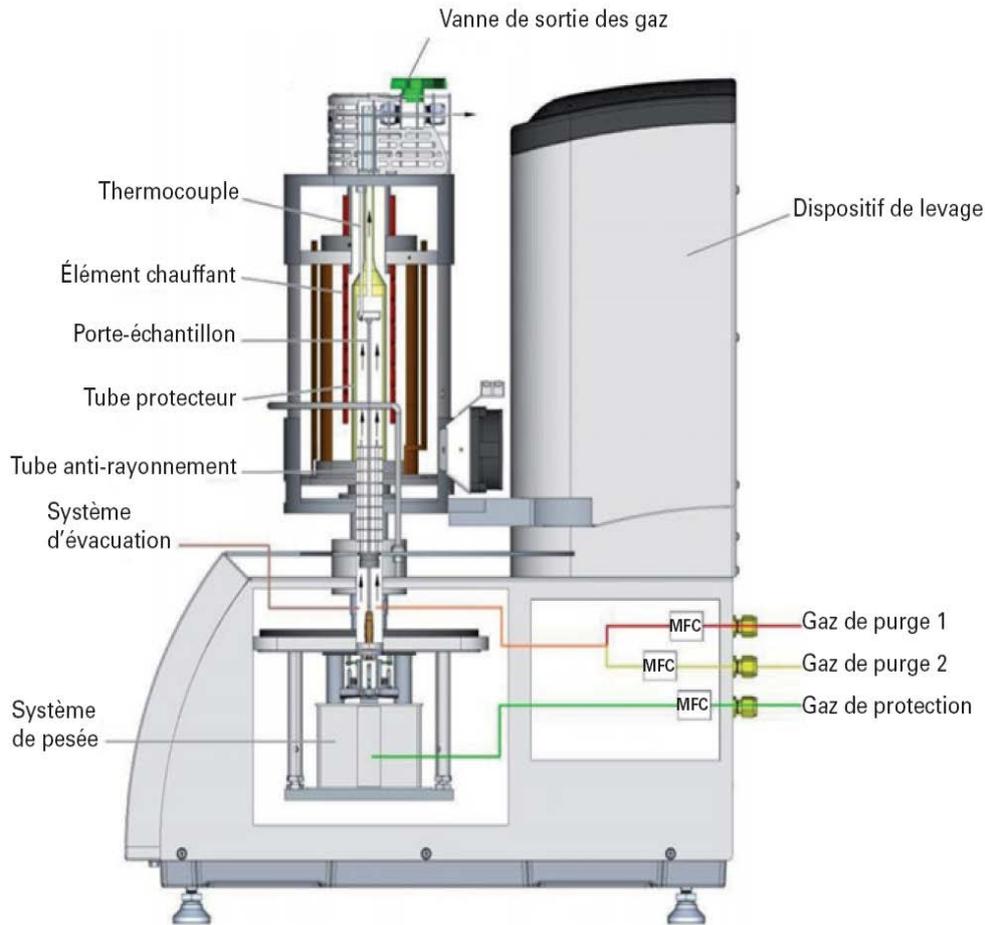
## **II.4.4 Analyses Thermiques et Thermogravimétrie**

### **II.4.4.1 Analyse Thermique Différentielle**

L'analyse thermique différentielle (ATD) [118] est basée sur l'étude de l'énergie dégagée ou absorbée dans un système (échantillon et référence) qui mesure la différence de température  $\Delta T$  entre un échantillon et un matériau de référence (généralement  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) lors de transformations physiques (changement d'état, de phases) ou chimiques (perte d'eau, de matières organiques, oxydation, etc.). La représentation graphique de  $\Delta T$  en fonction de la température présente alors des variations d'enthalpie, Pics endothermiques ( $\Delta T$  est négatif) correspondant à des phénomènes de fusion, déshydratation, etc...) ou exothermiques ( $\Delta T$  est positif) correspondant à des phénomènes de cristallisation, oxydation, combustion, etc).

### **II.4.5 Analyse Thermogravimétrie (ATG)**

L'analyse thermogravimétrie (ATG) [119] c'est la caractérisation des matériaux, déterminer les températures de dégradation, l'humidité absorbée par le matériau, la quantité en composés organiques et inorganiques d'un matériau, etc...et par mesure directe de leur masse en fonction de la température et (ou) du temps. La température et la vitesse de chauffage sont programmées par ordinateur, il y a possibilité de choisir une atmosphère différente de l'air. On peut ainsi faire la mesure sous flux d'azote. L'analyse thermogravimétrie permet de quantifier l'eau et les espèces organiques présentes dans l'échantillon brut.



**Figure 2.6** : schéma descriptif d'un appareil de mesure thermogravimétrique.

**Conclusion :**

Il est indispensable pour étudier et comprendre un matériau de le caractériser à l'aide des techniques de caractérisation appropriées, chacune d'elle permet l'obtention d'une information particulière. Ainsi, la bonne connaissance de ces techniques confère aux scientifiques et aux industriels la possibilité d'élaborer des matériaux aux propriétés et aux performances voulues.

## II 5: Modélisation moléculaire

Dans ce chapitre on va étudier l'effet et le rôle des agents structurants type R1-N et Zur-N sur les préparations et la formation des unités de construction secondaires (SBU) et les unités de constructions polyhédrales (CBU) dans les zéolithes

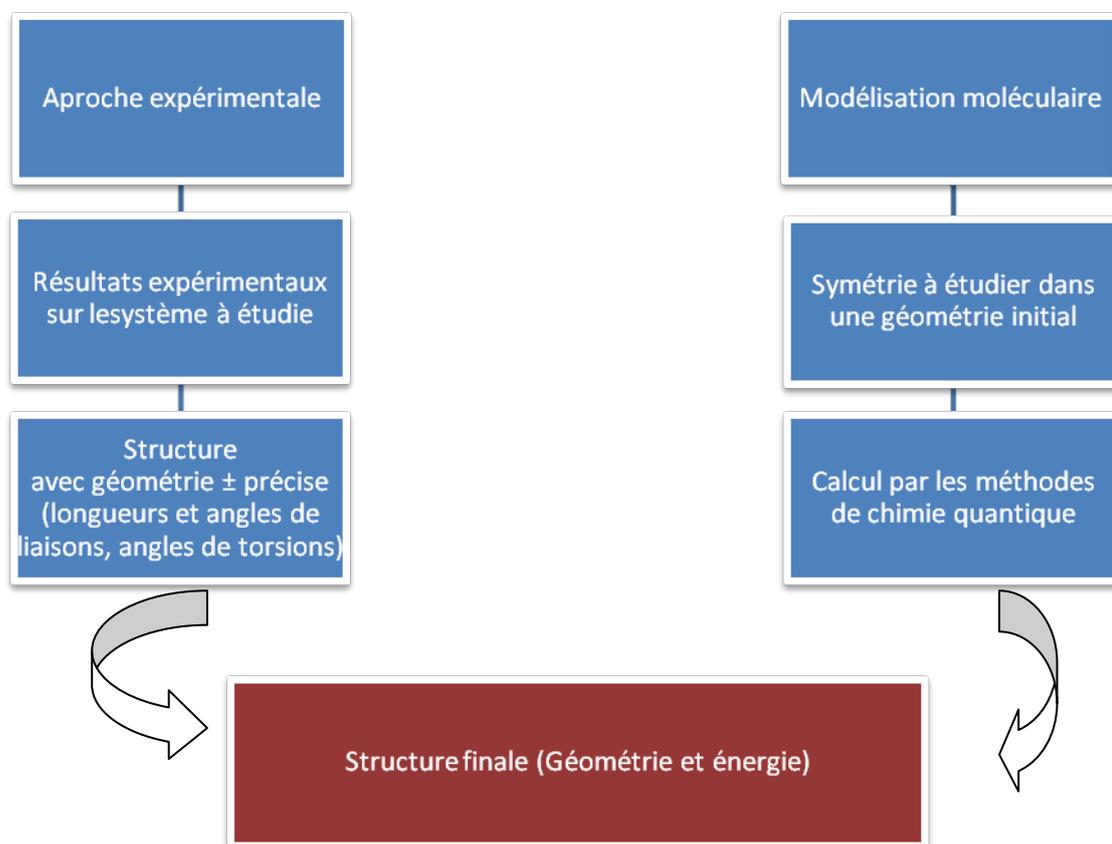


Figure 2 2: Organigramme de la structure moléculaire



## II 5.1 CALCUL THEORIQUE

### II 5.1.1 INTRODUCTION :

Une optimisation de la géométrie va ajuster les longueurs des liaisons et des angles des molécules jusqu'à ce qu'un minimum soit atteint. Ceci est la partie la plus basse de la surface d'énergie potentielle.

Après avoir réalisé un calcul pour trouver une structure optimisée pour la molécule, il est toujours nécessaire de confirmer si oui ou non on a trouvé le 'vrai' minimum de l'énergie pour la structure.

### II 5.2. MÉTHODE DE CALCUL

Nous avons effectué ces calculs avec la base standard 6-31G du programme GAUSSIAN. En utilisant la méthode DFT du même programme. Le choix de ces méthodes est dû à son efficacité dans le traitement de ce type de système.

**Tableau 2 -2:** Energie de stabilité pour Zur-N et pour R1-N .

Méthode	DFT(B3LYP (6 - 31 G))
R1-N	-365.0647 u.a
Zur-N	-508.5870 u.a

Les conformations du R1-N et du Zur-N ont été calculées à partir de méthode DFT ( B3LYP) avec jeux de bases 6-31G . La géométrie la plus stable pour la molécule correspond à une énergie minimale (-365.0647 u.a) pour R1-N et (- 508.5870 u.a) pour Zur-N obtenues à partir de la méthode DFT 6-31G. On conclut que Zur-N est plus stable chimiquement et thermiquement que R1-N.

**Tableau 2 -3:** Distances inter atomique théoriques pour Zur-N et pour R1-N .

R1-N			Zur-N		
Atome 1	Atome 2	Distance (A <sup>0</sup> )DFT DFT B3LYP 6 - 31 G	Atome 1	Atome 2	Distance (A <sup>0</sup> )DFT DFT B3LYP 6 - 31 G
O	C	1.23694	O	C	1.4306
C	C	1.51472	C	C	1.5678
C	C	1.56311	C	N	1.5279
C	C	1.55842	N	C	1.5018
C	C	1.52790	C	C	1.5636
C	C	1.34052	C	O	1.4317
C	N	1.45556	C	O	1.4316
N	C	1.42273	C	C	1.5688

**Tableau 2 -4:** Angles de valence du R1-N

Atom1	Atom2	Atom3	Angle
C	N	C	113.30
C	C	C	123.88
C	C	C	117.97
C	C	C	116.27
C	C	C	106.64
O	C	N	122.23
O	C	C	123.30
N	C	C	113.36

**Tableau 2 -5:** Angles de valence pour Zur-N

Atom1	Atom2	Atom3	Angle
O	C	C	111.53
C	C	N	117.61
C	N	C	114.83
C	N	C	116.06
C	N	C	112.64
N	C	C	113.95
C	C	O	112.54
N	C	C	117.86
C	C	O	111.96

**Tableau 2 -6:** Angles de torsion R1-N

Atome1	Atome2	Atome3	Atome4	Torsion
C	N	C	C	-64.50
C	C	C	C	59.48
C	C	C	C	-67.85
C	C	C	C	59.48
C	N	C	O	-70.24
C	N	C	C	98.04
O	C	C	C	92.54
N	C	C	C	-75.59

**Tableau 2.7:** Angles de torsion Zur-N :

Atome1	Atomes2	Atome3	Atomes4	Torsion
N	C	C	O	-63.35
O	C	C	N	-63.35
C	N	C	C	-70.49
C	N	C	C	63.82
C	C	N	C	74.01
C	N	C	C	-61.84
C	C	N	C	60.61
C	C	N	C	-164.11
O	C	C	N	-67.21

## II 5.2 2.Moment dipolaire

### II 5.2 2.1. Définition d'une molécule à caractère dipolaire :

Une molécule est une entité neutre constituée d'atomes reliés entre eux par des liaisons covalentes. Chaque atome est caractérisé par son électronégativité c'est-à-dire sa capacité à attirer plus ou moins les électrons des liaisons qu'il forme avec un autre atome au sein de la molécule. Ainsi, l'atome d'oxygène est plus électronégatif que l'atome de carbone, dont l'électronégativité très légèrement supérieure à celle de l'atome d'hydrogène. On peut alors assimiler les atomes à des «charges » positives ou négatives.

Une molécule est dite à caractère dipolaire lorsque le barycentre de ses "charges" positives ne coïncide pas avec celui de ses "charges" négatives.

Dans une liaison entre deux atomes de caractères électronégatifs différents, les charges négatives s'accroissent sur les plus électronégatifs.

L'autre atome se charge alors positivement Il se crée alors un dipôle électrique.

Ce dipôle est caractérisé par un moment électrique. C'est un vecteur dont l'intensité est mesurée en Debye.

Le moment est souvent utilisé pour expliquer l'activité d'une molécule parce qu'il peut être directement relié à sa réactivité chimique.

**Tableau 2 -8:** Moment dipolaire calculer avec DFT B3LYP 6 - 31 G pour R1-N et pour Zur-N

	$\mu_x$ (debye)	$\mu_y$ (debye)	$\mu_z$ (debye)	$\mu$ ( debye)
R1-N	1.5579	3.7280	-2.1158	4.5609
Zur-N	-0.0659	-0.2861	0.1761	0.3423

### Conclusion :

Ces calculs ont été effectués à l'aide de la chaîne programme GAUSSIAN 03

Les valeurs des moments dipolaire montrent que les deux molécules sont polaires

Ces valeurs permettent de compenser les charges de la charpente Zéolithique induite par la présence d'éléments de charpente trivalents (Al).

Les résultats obtenus de l'aide de logiciel gaussiens, (Distance, angle de valence, ) on remarque qu'ils sont comparables à ceux de littératures à savoir :

Pour la molécule R1-N :

- La valeur moyenne des longueurs des liaisons dans les différents cycles benzéniques obtenues par DFT est de 1,33 Å et dans la littérature 1,39 Å (annexe A).
- La longueur de la liaison C = O 1.20 Å celle de la littérature est de 1.24 Å pour (DFT)
- La longueur de la liaison C – N 1.47 Å de la littérature est 1.45 Å pour (DFT)
- La longueur de la liaison C – H 1.09 Å de la littérature est 1.09 Å pour (DFT)

Pour la molécule Zur-N :

- La longueur de la liaison C – O 1.43 Å celle de la littérature est de 1.43 Å pour (DFT)
- La longueur de la liaison C – N 1.47 Å de la littérature est 1.50 Å pour (DFT)
- La longueur de la liaison C – C 1.53 Å de la littérature est 1.56 Å pour (DFT)

Le diamètre de la molécule R1-N est 3.932 Å × 3.241 Å

Le diamètre de la molécule Zur-N est 6,014 Å × 6.074 Å

Les différentes valeurs obtenues sont dans les normes

Concernant les angles de liaisons, l'accord entre les résultats de calcul obtenu à partir de la fonctionnelle (6-31G) et les littératures

Les valeurs théoriques : on a noté que la plupart des longueurs de liaison optimisée ont des valeurs légèrement plus grandes que celles expérimentales correspondantes, du fait que les calculs théoriques des molécules isolées et implique dans l'état de la phase gazeuse tandis que les résultats expérimentaux désignent des molécules à l'état solide.

Comparant les angles de liaison théoriques avec les données expérimentales, témoin que les valeurs correspondent à un bon accord

L'étude théorique par la méthode de calcul telles que, la méthode de calcul DFT a permis d'avoir un aperçu général sur la molécule R1-N et Zur-N . Les résultats doivent être cependant utilisés dans les études expérimentales

Nous avons calculé le moment dipolaire pour expliquer l'activité des deux molécules organique (R1-N et Zur-N) et les résultats montrent que le R1-N plus polaire que Zur-N. D'autre part, ces résultats permettent de compenser les charges négatives de la charpente Zéolithique induite par la présence d'éléments de charpente trivalents (Al). Ces agents structurants doivent préserver leur intégrité au cours de la synthèse : il est donc nécessaire qu'ils bénéficient d'une bonne stabilité chimique et thermique.

# **Chapitre III: Caractérisation des matériaux préparés**

## Chapitre III: Caractérisation des matériaux préparés

### Introduction :

Dans le présent chapitre, des aluminosilicates sont synthétisés en absence et en présence des structurants R1-N et ZUR-N. Les réactions de synthèses sont conduites en faisant varier les paramètres de synthèse tels que la quantité de l'agent structurant organique, le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , la température et le temps de cristallisation. Les principaux résultats sont donnés dans le Tableau 3.1

Tableau3.1 : Résultats des synthèses d'aluminosilicates

Echantillon	Composition	Température	Durée	Phase
MH120	$\text{SiO}_2:\text{NaOH}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$ de 100 :20 :3 :2000	120°C	4 jours	Amorphe +Al-magadiite
Z120	$\text{SiO}_2:\text{NaOH}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$ de 100 :20 :3 :2000	120°C	5 jours	Al-magadiite
Z150	$\text{SiO}_2:\text{NaOH}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$ de 100 :20 :3 :2000	150°C	5 jours	Al-magadiite
MH150	$\text{SiO}_2:\text{NaOH}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$ de 100 :20 :3 :2000	150°C	4 jours	Al-magadiite
Z1	$\text{SiO}_2:\text{NaOH}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$ R1-Nde 100 :20 :3 :2000.20	150°C	4 jours	Amorphe
Z2	$\text{SiO}_2:\text{NaOH}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$ R1-N de 100 :20 :3 :2000.30	150°C	4 jours	Amorphe
Z3	$\text{SiO}_2:\text{NaOH}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$ R1-N de 100 :20 :3 :2000.40	150°C	4 jours	Amorphe
Z4	$\text{SiO}_2:\text{NaOH}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$ R1-N de 100 :20 :3 :2000.45	150°C	4 jours	Zéolithe P
Z5	$\text{SiO}_2:\text{NaOH}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$ R1-N de 100 :20 :3 :2000.45	150°C	5 jours	Phase pure inconnue A
Z60	$\text{SiO}_2:\text{NaOH}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$ R1-N de 4.5 :20 :3 :2000.45	150°C	7 jours	Amorphe
Z61	$\text{SiO}_2:\text{NaOH}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$ R1-N de 30 :20 :3 :2000.45	150°C	7 jours	Zéolithe P

Z62	SiO <sub>2</sub> :NaOH:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O R1-N de 60 :20 :3 :2000.45	150°C	7 jours	Amorphe
Z11	SiO <sub>2</sub> :NaOH:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O R1-N de 150 :20 :3 :2000.45	150°C	7 jours	Amorphe
Z12	SiO <sub>2</sub> :NaOH:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O R1-N de 210 :20 :3 :2000.45	150°C	7 jours	Amorphe
Z13	SiO <sub>2</sub> :NaOH:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O R1-N de 200 :20 :3 :2000.45	150°C	7 jours	Amorphe
Zur1	SiO <sub>2</sub> :NaOH:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O Zur1-N de 100 :20 :3 :2000.45	160°C	5 jours	Al-magadiite + ZSM5
Zur2	SiO <sub>2</sub> :NaOH:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O Zur1-N de 100 :20 :3 :2000.45	160°C	6 jours	Al-magadiite + phase inconnue-B

Les résultats de synthèse montrent qu'en absence de structurant organique, la magadiite-Na pure est bien cristallisée et forme après 04 jours de cristallisation à 150°C et reste stable dans le milieu de synthèse. Une phase pure inconnue est obtenue en utilisant le structurant R1-N et un mélange de magadiite-phase inconnue2 et magadiite-ZSM-5 sont obtenues en utilisant le structurant ZUR-N.

### III .2.Synthèse en absence de structurant organique :

Les synthèses ont été effectuées par méthode hydrothermale à partir de la composition stœchiométrique molaire suivante : 100SiO<sub>2</sub>: 20NaOH : 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 2000H<sub>2</sub>O. le protocole de synthèse est réalisée comme suit : à une solution alcaline de soude est ajoutée la source d'aluminium sous agitation magnétique jusqu'à dissolution complète. Ensuite, la silice est ajouté à la solution précédente sous forte agitation à température ambiante. Après vieillissement, à température ambiante pendant 24 heures, l'hydrogel résultant est transféré dans un réacteur en téflon et chauffé à une température de 150°C et 120°C pour une durée de 04 à 05 jours. Les produits obtenus sont lavés, séché à 80°C pendant 12 heures; puis caractérisé par diffraction de rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (FTIR), microscope électronique à balayage (MEB), analyse par microsonde électronique (EDX) et par analyse thermique (TG-ATG).

### III .2.2. Analyse par diffraction de rayons X

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons MH120 et MH150, Z120 et Z150 obtenus après 04 et 05 jours de cristallisation à la température de 120°C et 150°C sont donnés sur la Figure 3-1. Les diffractogrammes confirment l'identité du produit obtenu comme Magadiïte en très bon accord avec la littérature [120]. En effet, ils présentent plusieurs raies de diffraction 00l correspondant à une périodicité ou un espacement basal,  $d_{001}$ , de l'ordre de 15.65 Å (une réflexion à 7.71 Å correspondant à la 1ère harmonique (002) et une réflexion à 5.13 Å correspondant à la 2ème harmonique (003)) caractéristiques de la magadiïte. Aucune impureté n'est détectée, ce qui montre que le produit est pur. L'augmentation du temps ou la cristallisation de 04 à 05 jours conduit à des matériaux mieux cristallisés.

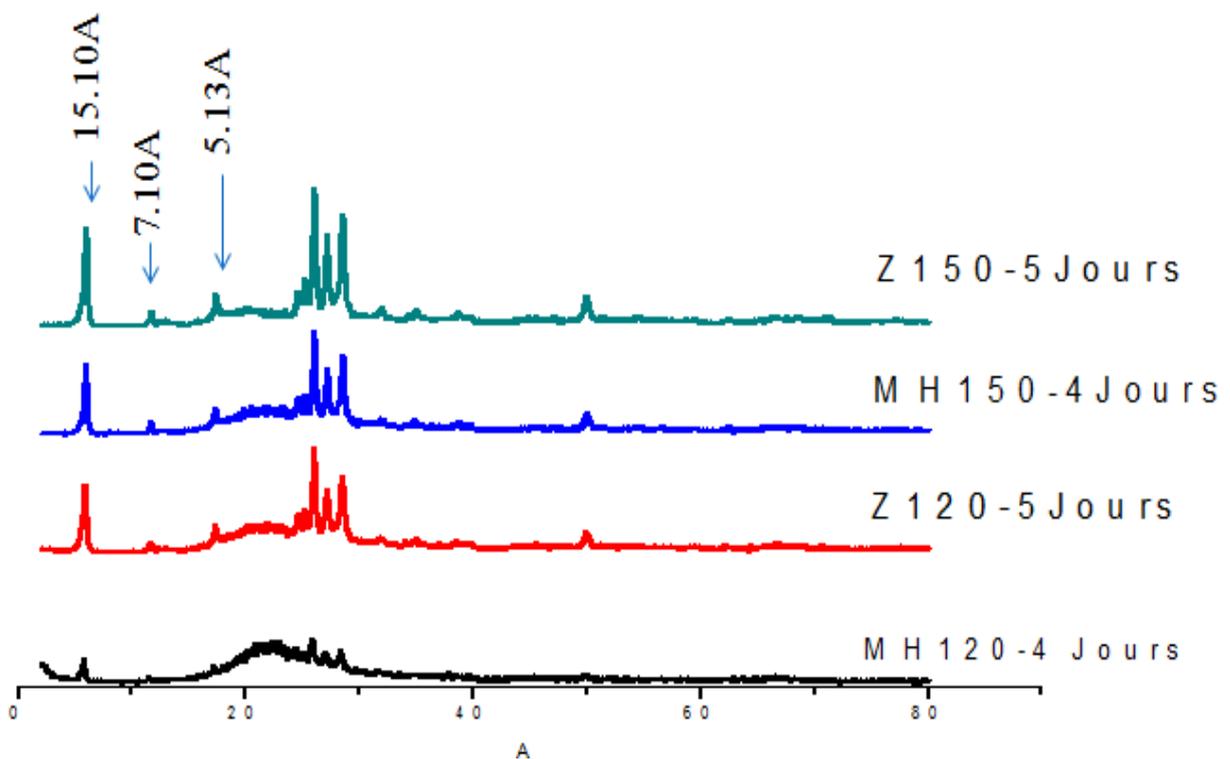
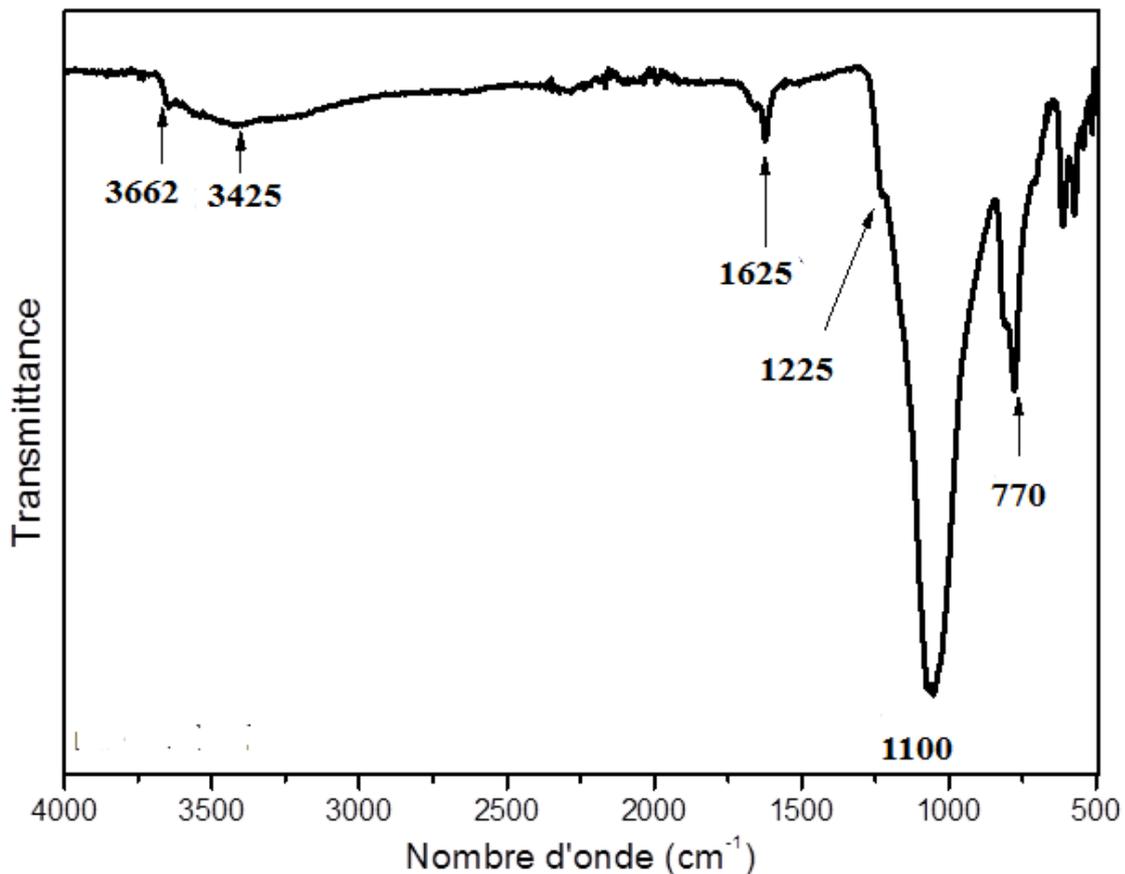


Figure 3.1 Diagrammes de rayons X des matériaux obtenus en absence de structurants organique

### III .2.3. Spectroscopie infrarouge (FTIR) :

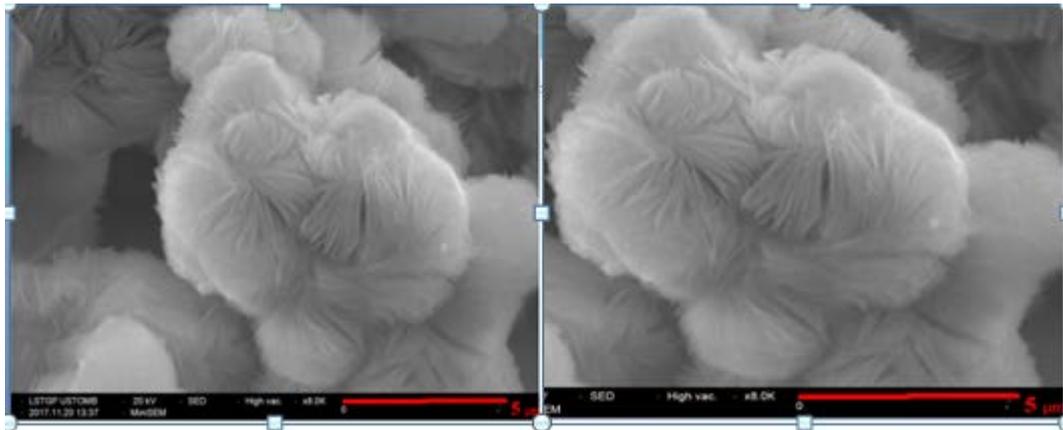
Le spectre infrarouge de l'Al-magadiite échantillon Z150 présentait toutes les bandes de vibration caractéristiques de la magadiite en bon accord avec les travaux antérieurs [20, 41, 49, 53]. En effet, la bande moyenne à  $1225\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration des groupes de cycles à cinq chaînons caractéristique de ce matériau. La bande très intense à  $1100\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration des groupes  $\equiv\text{S}-\text{O}^-$  interfoliaires. Les bandes observées entre  $770\text{ cm}^{-1}$  et  $500\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à la vibration d'élongation symétrique des groupes  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ . La bande d'absorption fine à  $3662\text{ cm}^{-1}$  est due à la présence de groupements silanols isolés,  $\text{Si}-\text{OH}$ . La bande d'absorption très large centrée à  $3425\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations des groupes  $-\text{OH}$  impliqués dans les fortes liaisons d'hydrogène,  $\equiv\text{Si}-\text{OH} \cdots \text{O}$ , ainsi qu'aux molécules d'eau intercalaires. Enfin, la bande d'absorption observée à  $1625\text{ cm}^{-1}$  est due à la vibration des molécules d'eau physisorbées.



**Figure 3.2 :** Spectroscopie infrarouge (FTIR) du matériau Al-magadiite (échantillon Z150 )

### III .2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

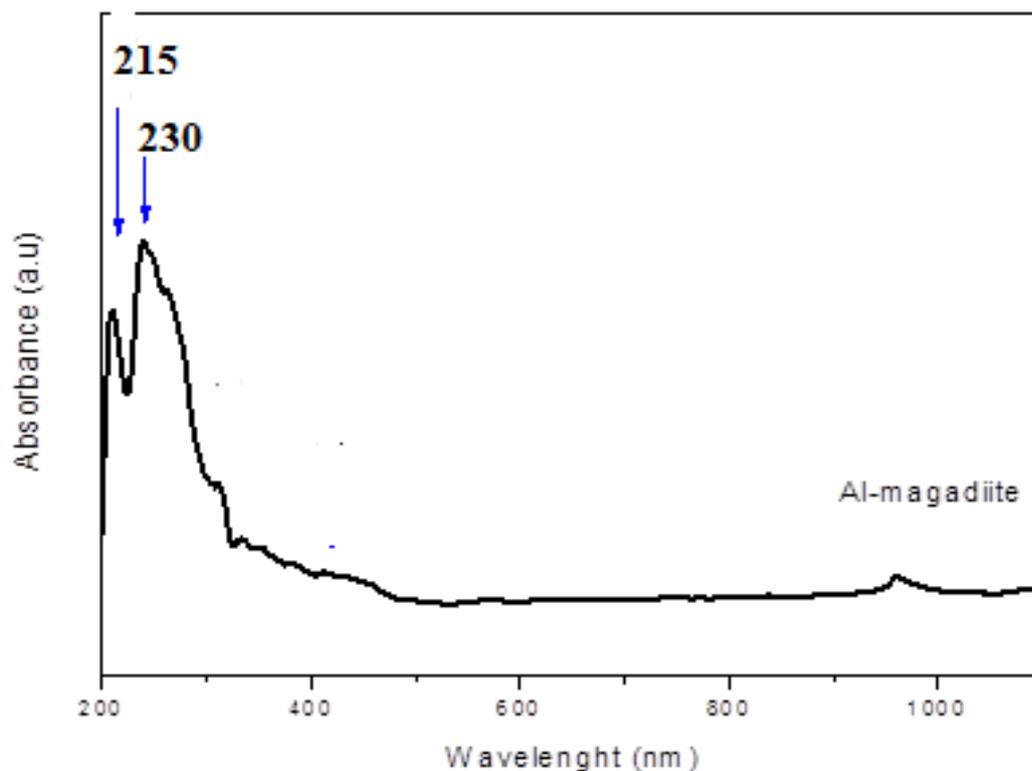
La figure 3.3 montre des agrégats de cristaux ayant l'aspect rose des sables caractéristique de ce type de matériau [22, 125]. Les agrégats d'une taille moyenne de l'ordre 12~15  $\mu\text{m}$  présente une structure feuilletée avec un empilement ordonné. Aucune impureté n'est détectée, ce qui montre que le matériau est pur.



**Figure 3.3 :** Microscopie électronique à balayage (MEB) de Al-magadiite échantillon Z150

### III .2.5. Spectres de transmission UV-visibles

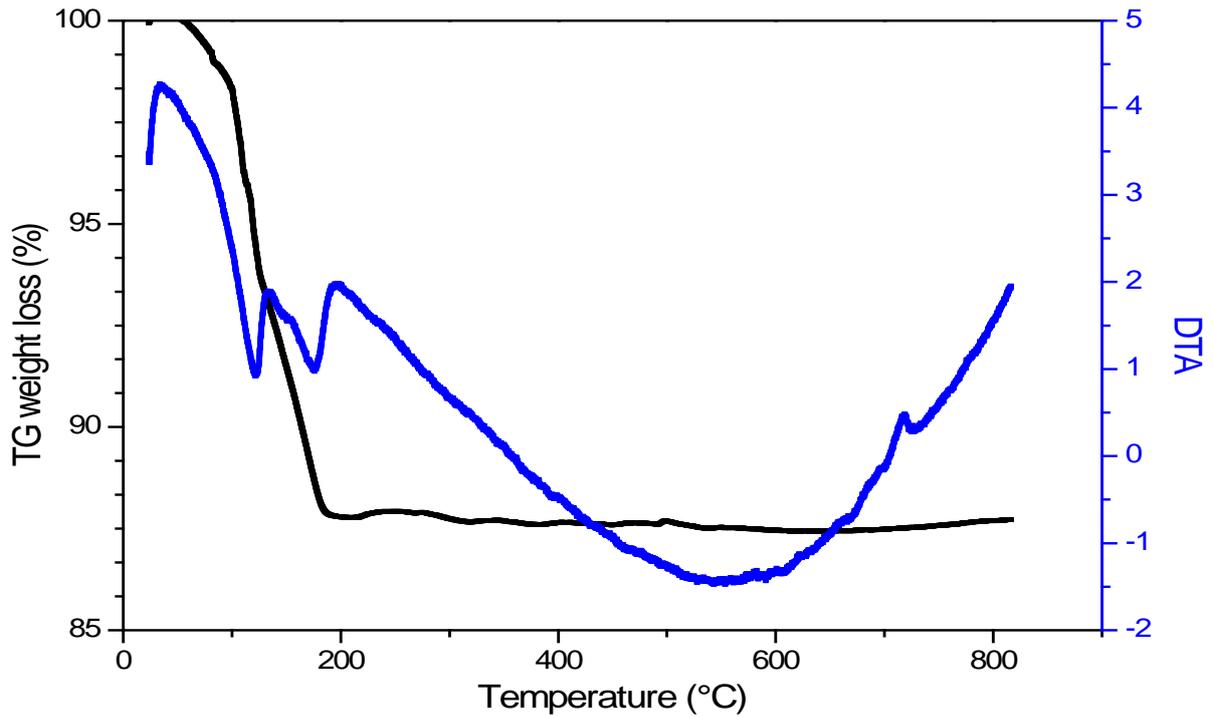
La figure 3-4 représente le spectre d'absorption UV-visible de l'échantillon Z150. Le spectre UV-Visible montre deux bandes d'adsorption à 215 nm et 230 nm provenant du Si-O et de l'Al-O transfert de charge de quatre cadres coordonnés silicium [20, 54] et aluminium [55, 56], respectivement



**Figure 3.4 :** Spectre d'absorption UV-visible de l'échantillon Z150

### III .2.6.Analyse thermogravimétrique :

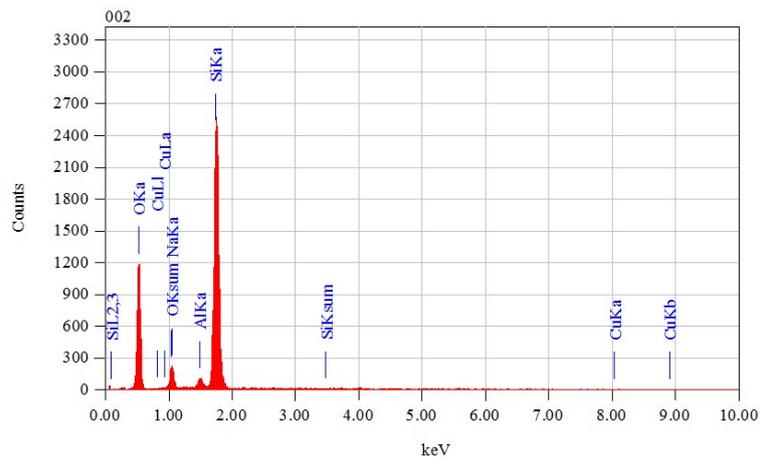
La courbe TG de l'Al-magadiite de l'échantillon Z150 est présentée sur la figure 3.5. Le principal phénomène thermique observé est associé à la déshydratation de la structure. L'allure de la courbe montre que la déshydratation s'effectue en deux étapes distinctes. Ainsi, les deux premières pertes de masse, d'environ ~10 % et ~5 % qui s'effectuent entre 20°C et 200°C sont attribuées respectivement au départ de l'eau physisorbée et de l'eau plus fortement retenue par les feuillets silicates ou encore liée par coordination aux ions sodiums. La seconde perte de masse d'environ 2,4 % qui se produit au-delà de 200 °C est attribuée à la déshydroxylation des groupement silanols terminaux,  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ , présents dans la région interlamellaire de la magadiite [30, 103].



**Figure 3.5 :** Thermogramme TG de AL-magadiite (Echantillon Z150 )

### III .2.7.Analyse chimique par microsonde électronique (EDAX) :

Le spectre EDX de l'échantillon obtenue en absence de structurant organique, échantillon Z150 (Figure 3.7) montre la présence des éléments O, Si, Na et Al situés à des énergies de liaison de 0,53keV, 1,74 keV, 8,04 keV et 1,48 keV, respectivement.



**Figure 3.6 :** Spectre EDX de l'échantillon Z150 obtenu en absence de structurant organique

Les analyses par microsonde électronique (EDAX) et par thermogravimétrie de l'échantillon le mieux cristallisé, Z150, sont données dans le **Tableau 3 -2**

**Tableau 3.2:** Analyse chimique de l'échantillon Z150 obtenu en absence de structurant organique

	Atomes % *				TG(wt%)**
	Si	Al	O	Na	H <sub>2</sub> O
AL-magadiite	28.42	0.86	65.94	4.49	10.56

\*: déterminé par EDX, \*\*: déterminé par TG

La combinaison de la perte totale en poids déterminée par l'analyse thermique (TG) et de l'analyse chimique par microsonde électronique (EDX) a permis de déterminer la formule chimique empirique de la magadiite-Na synthétisée comme étant :



La formule chimique de la maille élémentaire montre la présence probable de l'aluminium tétraédrique dans la structure du feuillet de la magadiite obtenue. Ce résultat est confirmé par l'excès de charges positifs qui ne peuvent être expliquées que par la présence d'un excès de charges négatifs supplémentaires dues vraisemblablement à la présence de l'aluminium tétraédrique.

### **III .3 . Synthèse en présence du structurant organique Zur-N:**

Les synthèses en présence du structurant organique Zur-N ont été conduites par voie hydrothermale à partir de mélanges réactionnels de composition stœchiométrique molaire  $\text{SiO}_2$ :  $\text{NaOH}$ :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $\text{H}_2\text{O}$  : Zur-N de 100: 20: 3: 2000 : 45. Le protocole de synthèse est réalisée comme suit: à la solution d'hydroxyde de sodium dans l'eau désionisée sont ajoutés, sous agitation magnétique jusqu'à dissolution complète, l'agent structurant Zur-N, puis la source d'aluminium. A la solution précédente, le gel de silice est ajouté par petites quantités, sous agitation à température ambiante. Après vieillissement à température ambiante pendant 24 heures, l'hydrogel résultant est transféré dans un réacteur en Téflon et chauffé à une température de  $160^\circ\text{C}$  pendant 5 jours. L'échantillon solide obtenu, appelé Zur-1, est récupéré par filtration, lavé à l'eau désionisée jusqu'à pH neutre, puis séché à  $80^\circ\text{C}$  pendant 12h.

#### **III .3.1. Analyse par diffraction de rayons X et Spectroscopie infrarouge (FTIR):**

Le diffractogramme de l'échantillon Zur1 (**Figure 3.8**) montre la formation d'un mélange **AL-Magadiite /ZSM-5**. La co-cristallisation de la magadiite avec la zéolithe ZSM-5 peut être expliquée par le fait que ces deux matériaux possèdent la même unité de construction secondaire (SBU) de base à savoir les cycles à cinq chaînons qui sont bien mis en évidence par l'analyse FTIR qui montre la présence de bande de vibration vers  $1225\text{-}1230\text{ cm}^{-1}$  dans les deux matériaux (**Figure 3.7**).

Le diffractogramme de l'échantillon ZUR2 (**Figure 3.9**) montre la formation d'un mélange **AL-Magadiite /Phase**

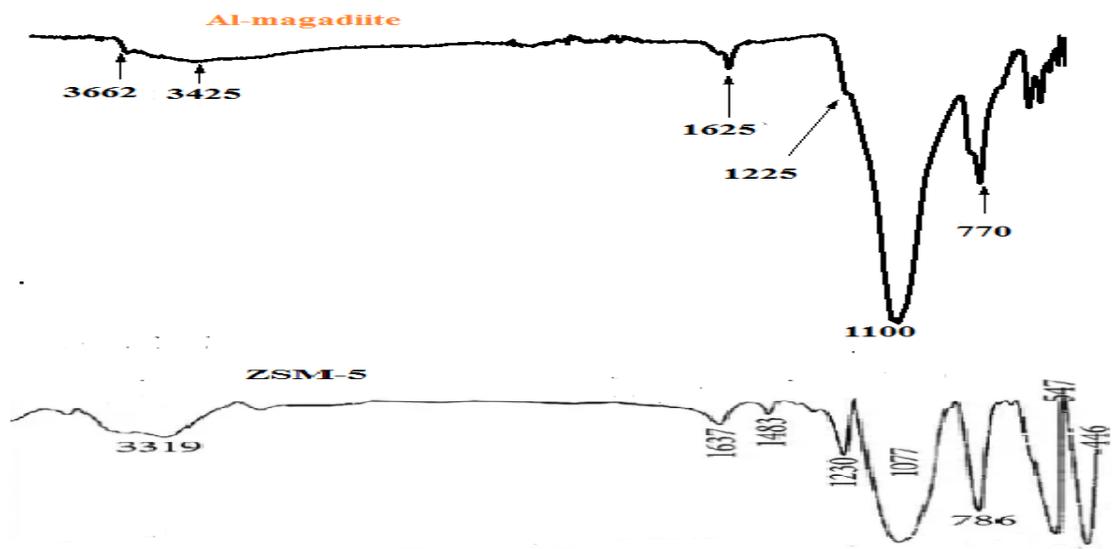


Figure 3.7 : Spectroscopie infrarouge (FTIR) d'échantillon Zur 1.

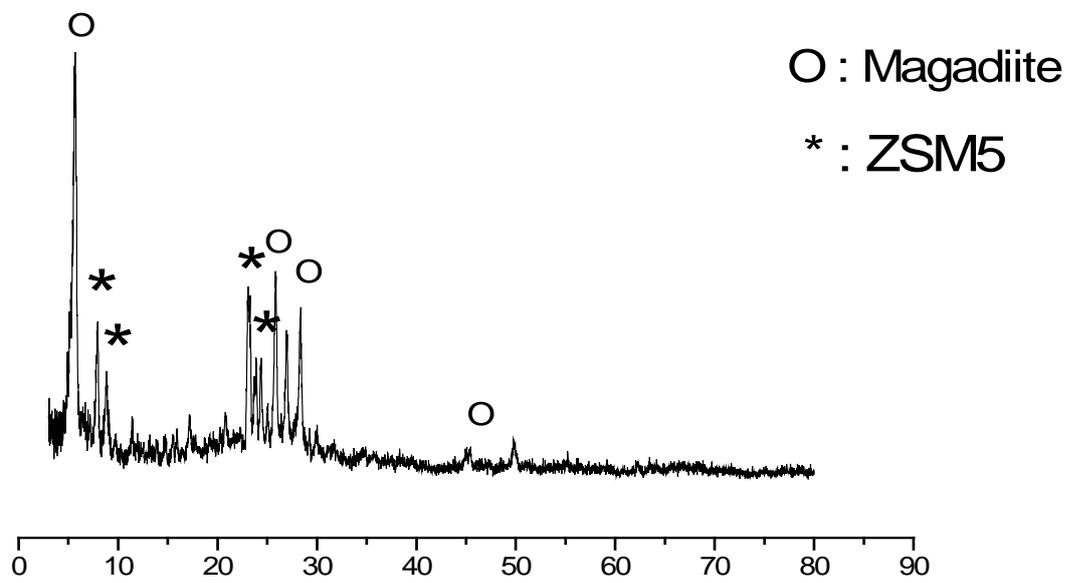
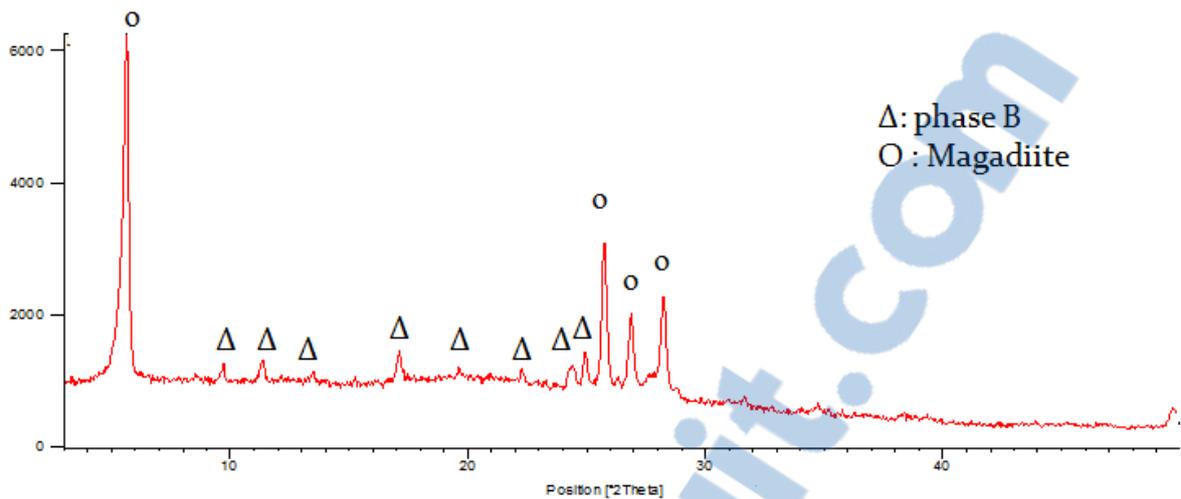


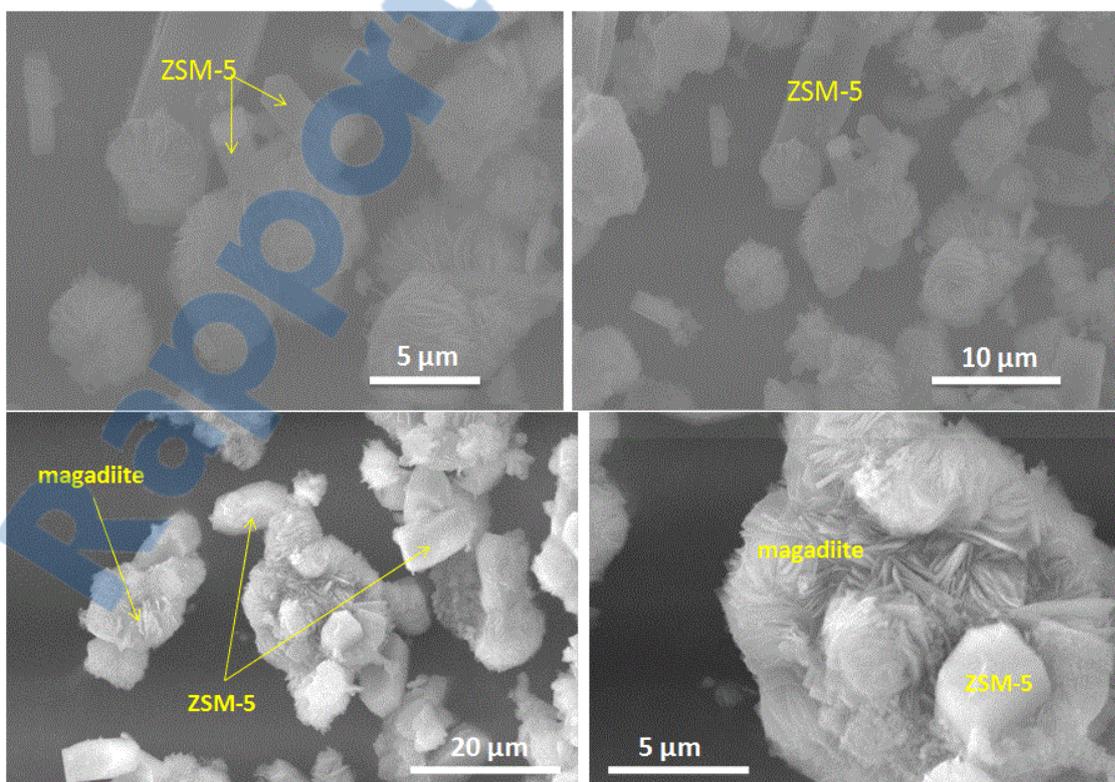
Figure 3.8 : Diffractogramme d'échantillon Zur 1



**Figure 3.9 :** Diffractogramme d'échantillon Zur2

### III .3 .2. Microscopie électronique à balayage:

En plus des agrégats de cristaux de morphologie roses des sables caractéristique de la magadiite, les micrographies MEB de la Figure 3.10 montre aussi la présence de cristaux sous forme de prismes hexagonaux confirmant la présence de la zéolithe ZSM-5[35, 57], en très bon accord avec les résultats de l'analyse par diffraction de rayons X.



**Figure 3.10:**Micrographies MEB du matériau Zur-1

### III .3. 3Analyse thermogravimétrique de l'échantillon Zur1:

La courbe TG de l'échantillon Zur1 est présentée sur la figure 3-9. Le principal phénomène thermique observé est associé à la déshydratation de la structure. L'allure de la courbe montre que la déshydratation s'effectue en deux étapes distinctes. Ainsi, les deux premières pertes de masse, d'environ ~10 % et ~5 % qui s'effectuent entre 20°C et 200°C sont attribuées respectivement au départ de l'eau physisorbée et de l'eau plus fortement retenue par les feuillets silicates ou encore liée par coordination aux ions sodiums. La seconde perte de masse d'environ 2,4 % qui se produit au-delà de 200 °C est attribuée à la déshydroxylation des groupement silanols terminaux,  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ , présents dans la région interlamellaire de la magadiite [30, 103]. La troisième perte est observée à 450 °C. Ce pic est attribué à la thermodégradation de la matière organique confirmant la présence du structurant organique dans l'une ou les deux phases qui coexistent.

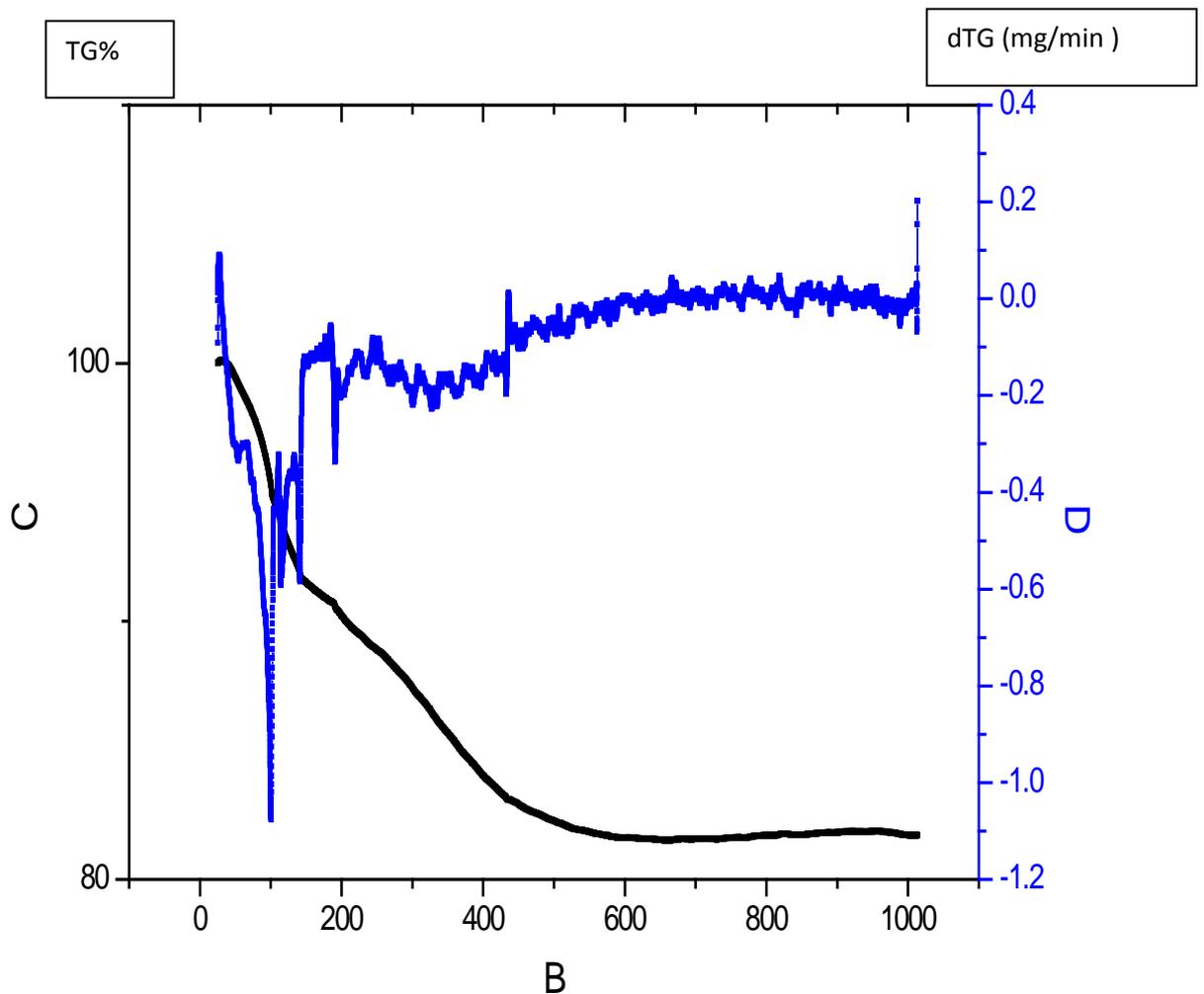


Figure.3-9: Thermogramme TG d'échantillon Zur 1

### III .4. Synthèse en présence du structurant organique R1-N:

Les synthèses en présence du structurant organique R1-N ont été conduites par voie hydrothermale à partir de mélanges réactionnels de composition stœchiométrique molaire  $\text{SiO}_2$ : NaOH:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $\text{H}_2\text{O}$  : R1-N de X (X=100, 210, 150, 60, 30, 4,5): 20: 3: 2000 : Y (Y = 20, 30, 40, 45). Le protocole de synthèse est réalisé comme suit: à la solution d'hydroxyde de sodium dans l'eau désionisée sont ajoutés, sous agitation magnétique jusqu'à dissolution complète, l'agent structurant R1-N, puis la source d'aluminium. Ensuite, le gel de silice est ajouté par petites quantités, sous agitation à température ambiante, à la solution précédente. Après vieillissement à température ambiante pendant 24 heures, l'hydrogel résultant est transféré dans un réacteur en téflon et chauffé à une température de 150°C pendant 4 à 5 jours. L'échantillon solide obtenu, est récupéré par filtration, lavé à l'eau désionisée jusqu'à pH neutre, puis séché à 80°C pendant 12h.

Cette étude est faite en faisant varier :

- La quantité du structurant organique
- Le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Nous allons dans ce qui suit donner et expliquer les résultats inhérents à la variation de chacun de ces trois paramètres.

#### III .4. 1. EFFET DU STRUCTURANT:

L'influence de ce paramètre est faite en variant la quantité du structurant organique tout en maintenant les autres paramètres constants. La composition stœchiométrique molaire du gel de synthèse est :

$\text{SiO}_2$ : NaOH:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $\text{H}_2\text{O}$  : R1-N de **100**: 20: 3: 2000 : Y (Y = 20, 30, 40, 45)

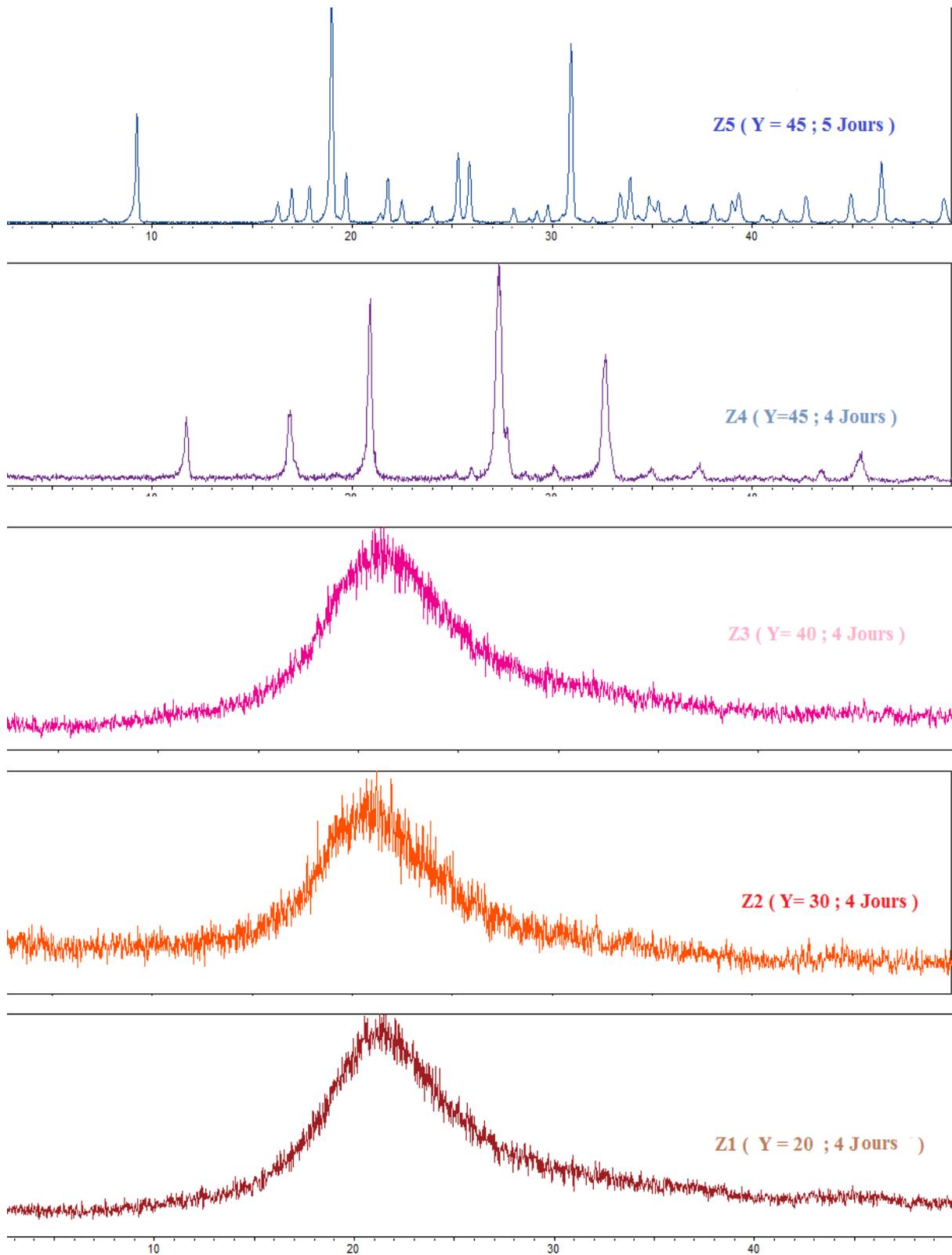
La température de cristallisation est de 150°C.

Les résultats des différentes synthèses sont donnés dans le Tableau 3.3.

**Tableau 3.3** : Compositions chimiques des quatre matériaux synthèses en variant la concentration d' agent structurant

Echantillon	R1-N	Température	Durée	Phase
Z1	20	150°	4J	Amorphe
Z2	30	150°	4J	Amorphe
Z3	40	150°	4J	Amorphe
Z4	45	150°	4J	Zéolithe P
Z5	45	150	5j	Phase A (inconnue)

Les diagrammes de poudre de diffraction de rayons X (Figure 3.10) montrent que l'augmentation de la quantité de l'agent structurant R1-N dans le gel de synthèse conduisent dans un premier temps à la formation d'une phase amorphe après 04 jours de cristallisation à la température de 150°C. Lorsque la quantité du structurant R1-N devient très importante, la phase zéolithique P (échantillon Z4) se forme. L'augmentation de la durée de cristallisation de 04jours à 05 jours, sous les mêmes conditions d'obtention de la zéolithe P conduit à la formation d'une nouvelle phase cristalline, appelée phase A (échantillon Z5). Cette phase A est non identifié et est en cours de caractérisation poussée.



**Figure 3.10** Diagrammes de rayons X de poudre des matériaux obtenus en présence de structurants organiques à la température de 150°C

### III .4. 2. Influence du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

L'influence de ce paramètre est faite en variant la quantité de la source de silice tout en maintenant les autres paramètres constants. La composition stœchiométrique molaire du gel de synthèse est :

$\text{SiO}_2$ :  $\text{NaOH}$ :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $\text{H}_2\text{O}$  : R1-N de **X**: 20: 3: 2000 : 45( $X = 210, 200, 150, 60, 30, 4.5$ )

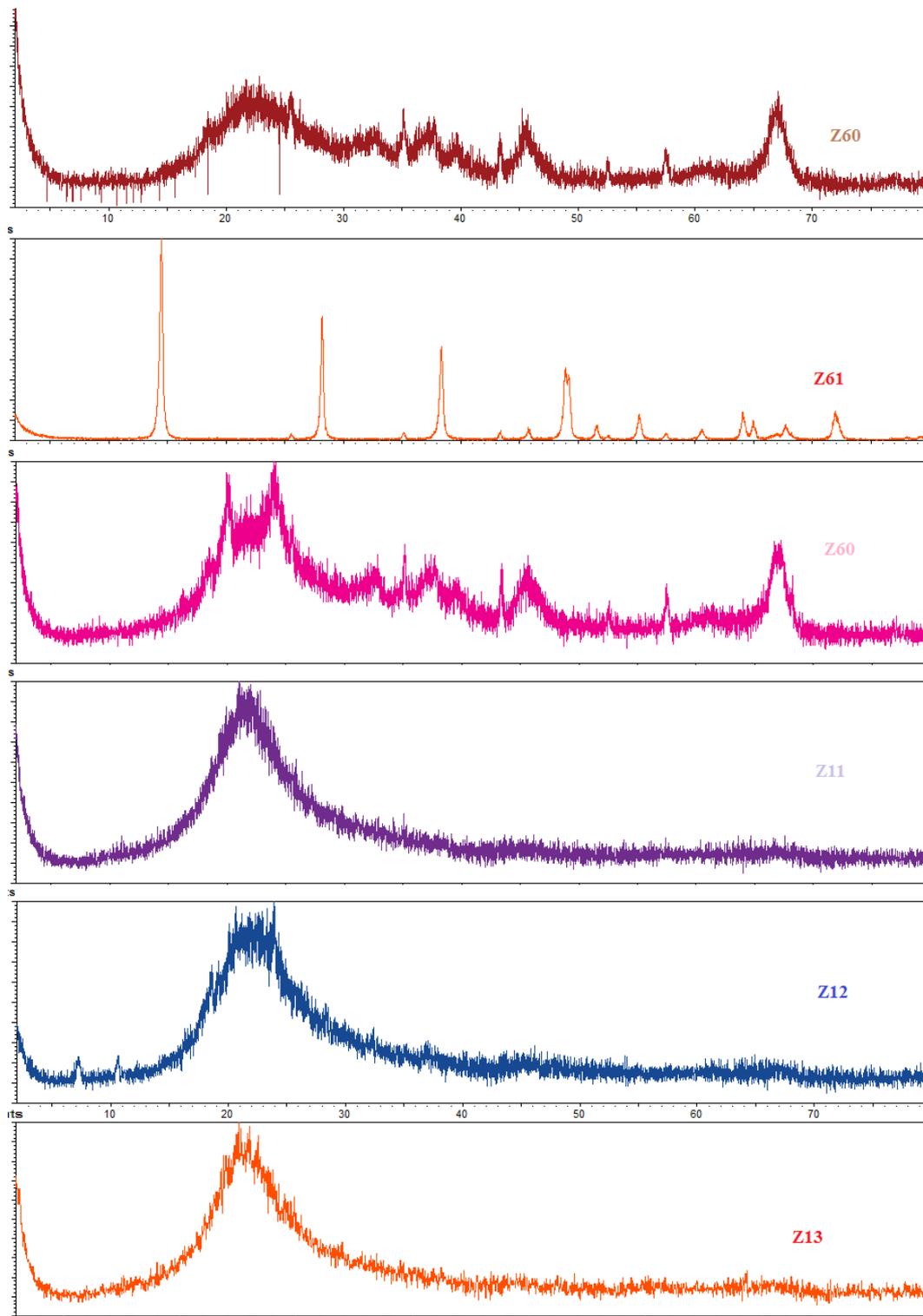
Les synthèses ont été effectuées en se plaçant dans les mêmes conditions d'obtention de la phase A inconnue, à savoir une température de cristallisation de  $150^\circ\text{C}$ , une durée de chauffage de 5 jours et un rapport  $\text{R1-N}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$

Les résultats des différentes synthèses sont donnés dans le Tableau 3.4.

**Tableau 3.4** : Compositions chimiques des synthèses de zéolithes réalisées en variant le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Echantillon	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Phases obtenues
<b>Z60</b>	<b>1,5</b>	<b>AMORPHE</b>
<b>Z61</b>	<b>10</b>	<b>Zéolithe P</b>
<b>Z62</b>	<b>20</b>	<b>AMORPHE</b>
<b>Z11</b>	<b>50</b>	<b>AMORPHE</b>
<b>Z12</b>	<b>70</b>	<b>AMORPHE</b>
<b>Z13</b>	<b>100</b>	<b>AMORPHE</b>

Les digrammes DRX de poudre (**Figure 3.12**) montrent que la variation de ce paramètre conduit soit à des phases amorphes, des phases très mal cristallisées ou à la zéolithe P.



**Figure 3.12** Diagrammes de rayons X de poudre des matériaux obtenus en variant le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  à la température de  $150^\circ\text{C}$

### III.5. CONCLUSION

La méthode de calcul DFT a permis de montrer que les deux agents structurants utilisés sont chimiquement et thermiquement stables, ainsi que les deux structurants possèdent des moments dipolaires qui permettent de compenser les charges des charpentes.

Nous avons réalisé une série de synthèses en variant quelques facteurs influençant la synthèse des matériaux composites. L'utilisation du Zur-N en tant qu'agent structurant a été exploitée avec succès. Le rôle premier d'agent structurant type Zur-N est de favoriser la formation de SBU et CBU spécifiques pour avoir le mélange magadiite / ZSM5 et de diriger leur assemblage au cours des étapes de nucléation et de croissance par le biais d'interactions de type van der Waals, coulombienne ou des liaisons hydrogène. Il peut avoir un impact sur les propriétés du mélange réactionnel,

- L'utilisation du R1-N en tant qu'agent structurant a été exploitée avec succès, en permettant d'avoir deux phases : la zéolithe P et une autre structure qui est en cours d'identification

- L'utilisation des molécules organiques structurantes nous a conduits à avoir des matériaux différents

## **Chapitre IV: Caractérisation de la phase A**

## Chapitre IV: Caractérisation de la phase A

La phase A inconnue est obtenue par voie hydrothermale en utilisant le produit R1-N comme agent structurant organique. La composition stœchiométrique molaire  $100\text{SiO}_2$ :  $20\text{NaOH}$ :  $3\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $2000\text{H}_2\text{O}$  :  $45\text{R1-N}$ . Le protocole de synthèse est réalisée comme suit: à la solution d'hydroxyde de sodium dans l'eau désionisée sont ajoutés, sous agitation magnétique jusqu'à dissolution complète, l'agent structurant R1-N, puis la source d'aluminium. Le gel de silice est ensuite ajouté par petites quantités, sous agitation à température ambiante, à la solution précédente. Après vieillissement à température ambiante pendant 24 heures, l'hydrogel résultant est transféré dans un réacteur en téflon et chauffé à une température de  $150^\circ\text{C}$  pendant 5 jours. L'échantillon solide obtenu, est récupéré par filtration, lavé à l'eau désionisée jusqu'à pH neutre, puis séché à  $80^\circ\text{C}$  pendant 12h. L'échantillon nommé Z5 est caractérisé par diffraction de rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (FTIR), microscope électronique à balayage (MEB), analyses chimiques par microsonde électronique (EDX) et thermiques(TG-ATG) et spectroscopie UV-visible du solide.

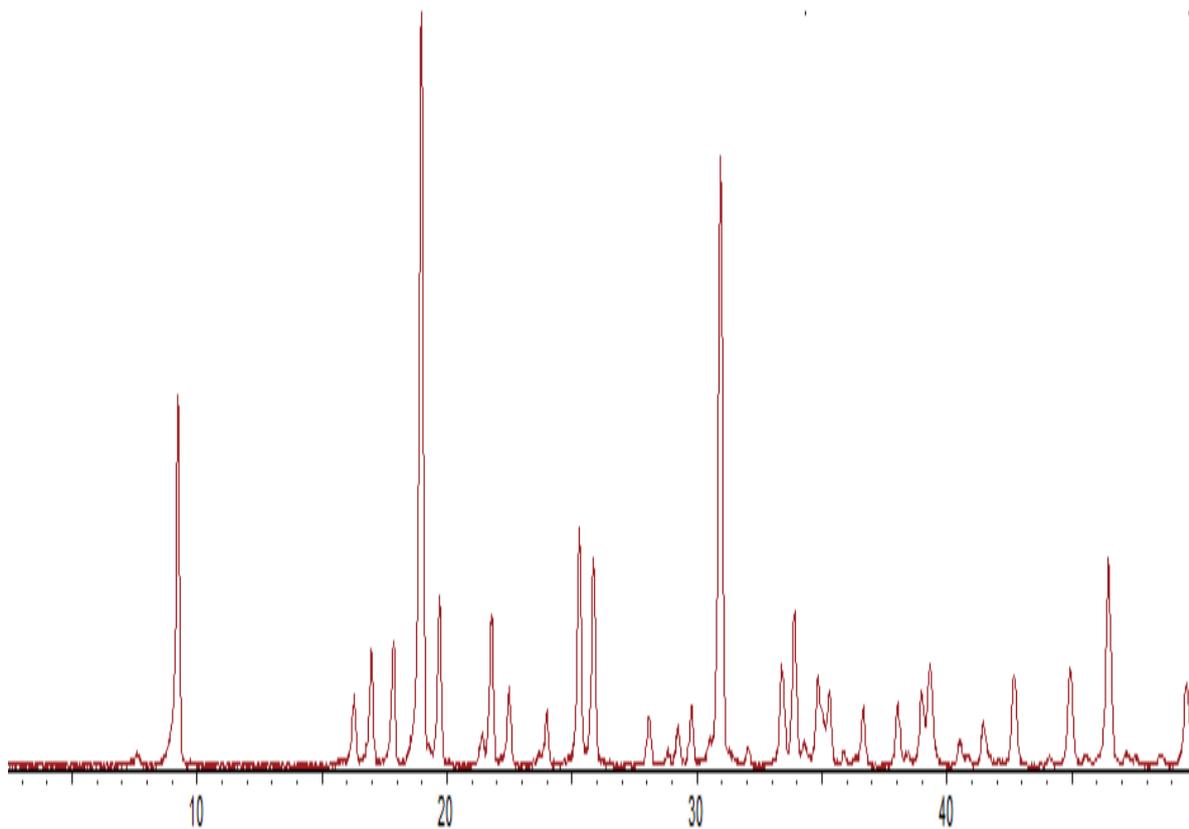
### IV .1. Analyse par diffraction de rayons X

Le diffractogramme de rayons X de l'échantillon Z5 est donnée sur la Figure 4-1. La résolution structurale préliminaire utilisant le logiciel winXpow montre que tous les pics sont indexés dans le système orthorhombique. Ce qui montre que le produit est pur. Les paramètres de maille sont  $A=34.46467$  et  $B=17.82127$  et  $C=11.60624$  et avec un volume  $=7128.60 \text{ \AA}^3$

L'indexation des pics de diffraction est donnée dans le tableau4- 1

**Tableau4** : Résolution structurale de la phase A

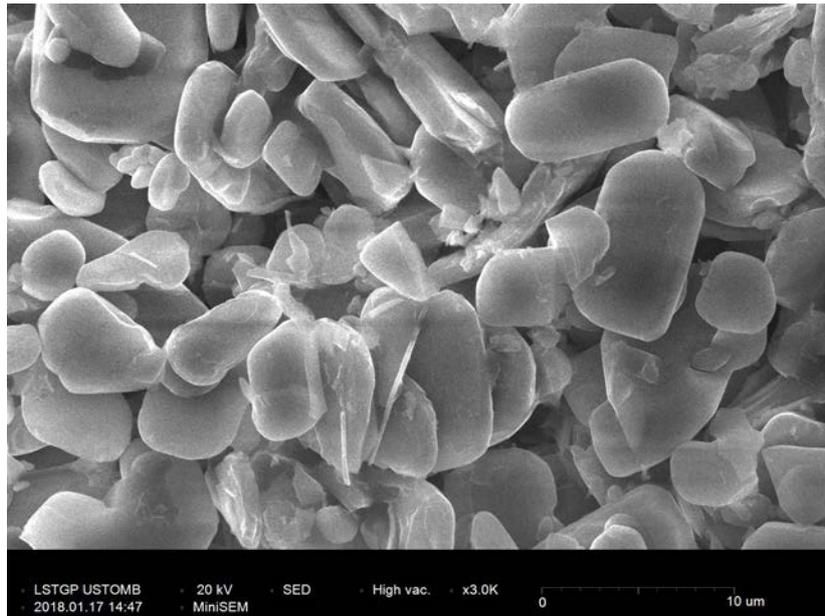
H	K	L	D <sub>OBS</sub>	D <sub>CAL</sub>	D <sub>OBS</sub> -D <sub>CA</sub>	Q <sub>OBS</sub>	Q <sub>CAL</sub>	2θ <sub>OBS</sub>	2θ <sub>CAL</sub>	Δ2θ
0	0	1	11.63597	11.60624	0.02973	0.00739	0.00742	7.591	7.611	-0.019
2	0	1	9.58812	9.62644	-0.03832	0.01088	0.01079	9.216	9.179	0.37
1	1	2	5.44695	5.44855	-0.00161	0.03370	0.03369	16.260	16.255	0.005
5	2	0		5.45207	-0.00513		0.03364		16.245	0.015
1	3	1	5.22594	5.22685	-0.0091	0.03662	0.03660	16.952	16.950	0.003
3	1	2	4.97122	4.97395	-0.00272	0.04046	0.04042	17.828	17.818	0.010
2	2	2	4.68091	4.68002	0.00088	0.04564	0.04566	18.944	18.947	-0.004
4	3	1	4.50800	4.50691	0.00109	0.04921	0.04923	19.677	19.682	-0.005
0	3	2	4.15177	4.15112	0.00065	0.05801	0.05803	21.385	21.388	-0.003
0	4	1		4.15938	-0.00762		0.5780		21.345	0.040
3	4	0		4.15388	-0.00211		0.05796		21.374	0.011
6	0	2	4.08163	4.08240	-0.00077	0.06003	0.06000	21.757	21.752	0.004
4	4	0	3.95525	3.95754	-0.00229	0.06392	0.06385	22.461	22.448	0.013
6	2	2	3.71189	3.71143	0.00046	0.07258	0.07260	23.954	23.957	-0.003
9	2	0	3.52193	3.51827	0.00366	0.08062	0.08079	25.267	25.294	-0.027
6	4	0		3.52047	0.00145		0.08069		25.278	-0.011
10	0	0	3.44604	3.44647	-0.00042	0.08421	0.08419	25.833	25.830	0.003
7	4	1	3.17765	3.17734	0.00031	0.09904	0.09905	28.058	28.061	-0.003
8	4	0	3.09563	3.09702	-0.00139	0.10435	0.10426	28.817	28.804	0.013
10	2	1		3.09779	-0.00216		0.10421		28.797	0.021
5	5	1	3.05512	3.05443	0.00069	0.10714	0.10719	29.208	29.214	-0.007
7	1	3	3.00045	2.99862	0.00184	0.11108	0.11121	29.752	29.771	-0.019
1	0	4	2.89098	2.89133	-0.00035	0.11965	0.11962	30.906	30.902	0.004
3	2	4	2.68245	2.68269	-0.00024	0.13897	0.13895	33.376	33.373	0.003
6	5	2		2.68493	-0.00248		0.13872		33.345	0.032
5	1	4	2.64451	2.64467	-0.00016	0.14299	0.14297	33.869	33.867	0.002



**Figure 4.1** Diagramme de rayons X de poudre de l'échantillon Z5

#### **IV.2 Microscopie électronique à balayage de l'échantillon Z5 :**

La Figure 4-3 donne la micrographie MEB de l'échantillon Z5. La photo montre la présence de cristaux de forme hexagonale et de différentes dimensions variant entre 3µm et 15 µm environs.



**Figure 4.2:**Microscopie électronique à balayage MEB de l'échantillon Z5

### IV .3. Spectroscopie infrarouge (FTIR) :

Dans le domaine  $1300$  à  $400\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des zéolithes, le spectre infrarouge de l'échantillon Z5 (Figure 4-3) présente deux types des bandes: soit des bandes larges et intenses, soit des pics fins de moindre intensité. Deux bandes d'absorption sont du premier type et sont situées dans les intervalles  $840 -1355\text{ cm}^{-1}$  et  $400-583\text{ cm}^{-1}$ . La première est due à l'élongation asymétrique du groupement O-Si-O ( $1096\text{ cm}^{-1}$ ). La seconde correspond au mode de déformation de la liaison T-O ( $566\text{ cm}^{-1}$ ).

- Les vibrations relatives aux constructions O-T-O internes aux tétraèdres regroupent ces deux bandes, ainsi qu'un pic situé a  $719\text{ cm}^{-1}$ . Celui-ci est relatif au mode d'élongation symétrique d'Al-O [162].
- Les trois bandes d'absorption ( $625$ ,  $719$  et  $922\text{ cm}^{-1}$ ) sont relatifs aux vibrations des liaisons entre les tétraèdres. Ces vibrations sont sensibles à l'arrangement des secondes unités de construction de la charpente zéolithique.
- Une bande à  $625\text{ cm}^{-1}$  est attribué à Si-O-Na<sup>+</sup>. Ce type de vibration n'est observé que dans les zéolithes dont la structure comporte des prismes formés par une double chaine à 4 ou 6 tétraèdres (zéolithes A, X, Y, chabasite...) [163].
- Les deux vibrations, se produisant aux nombres d'ondes  $719$  et  $922\text{ cm}^{-1}$ , sont

affectées aux modes d'élongation respectivement symétrique et asymétrique de la liaison T-O-T entre deux tétraèdres.

- On note également une forte absorption dans le domaine de 2900 à 3400  $\text{cm}^{-1}$  due à présence des groupements hydroxyle.
- Une bande à 1636  $\text{cm}^{-1}$  d'élongation de la liaison C=O

Par comparaison avec le spectre FTIR du structurant R1-N (Figure 4-3), la présence des bandes de vibration attribuées respectivement à 1636  $\text{cm}^{-1}$  et à 2883  $\text{cm}^{-1}$  montre la présence de structurant organique dans ce matériau,

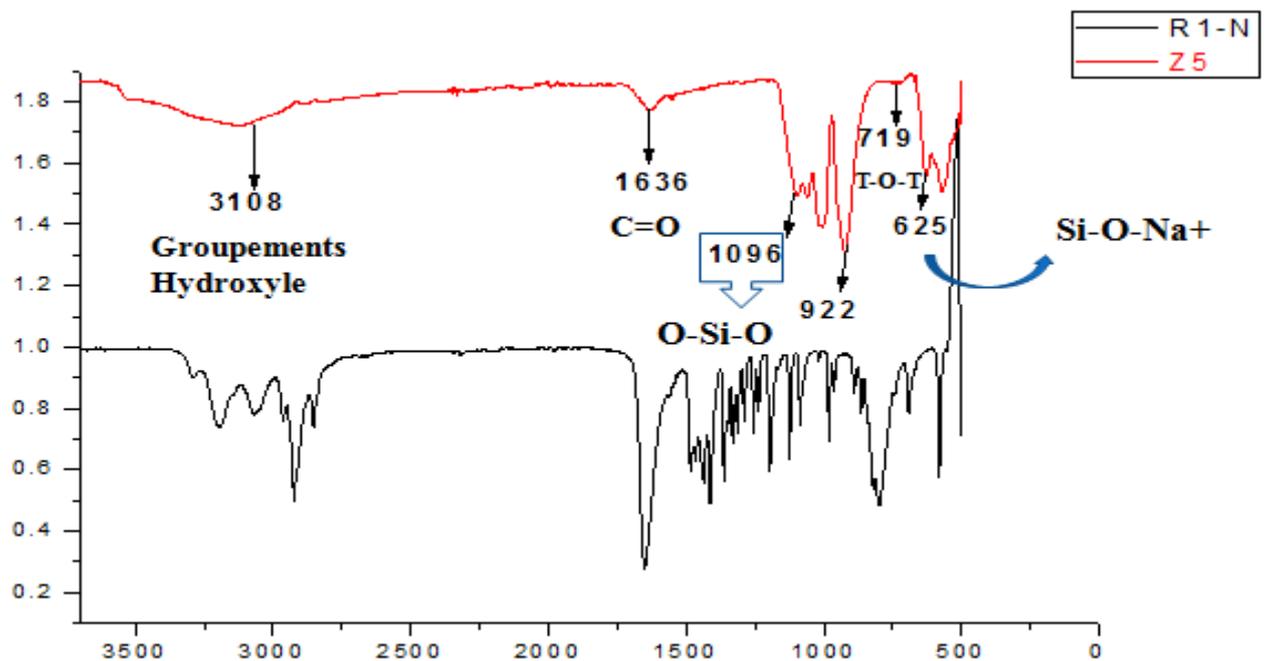


Figure 4-3 : Spectre infrarouge (FTIR) de l'échantillon Z5

#### IV .4 Spectres de transmission UV-visibles:

La figure 4-4 donne le spectre d'absorption UV-visible de l'échantillon Z5. Ce spectre mis en évidence la présence de quatre bandes d'adsorption à 215 nm, 230 nm, 275 nm et 320 nm. Les deux premières bandes sont attribuées respectivement aux transferts de charge Si-O [20, 54] et Al-O [55, 56] du à la présence du silicium et de l'aluminium tétravalents. Par comparaison avec le spectre UV-visible du structurant R1-N, présenté sur la même figure, les deux bandes restantes sont attribuées au structurant organique R1-N. Ce résultat confirme la présence du composé organique R1-N dans le matériau qui joue ainsi le rôle de structurant. En effet, en absence de cette molécule organique et sous les mêmes conditions de synthèse, le matériau Al-magadiite est obtenu.

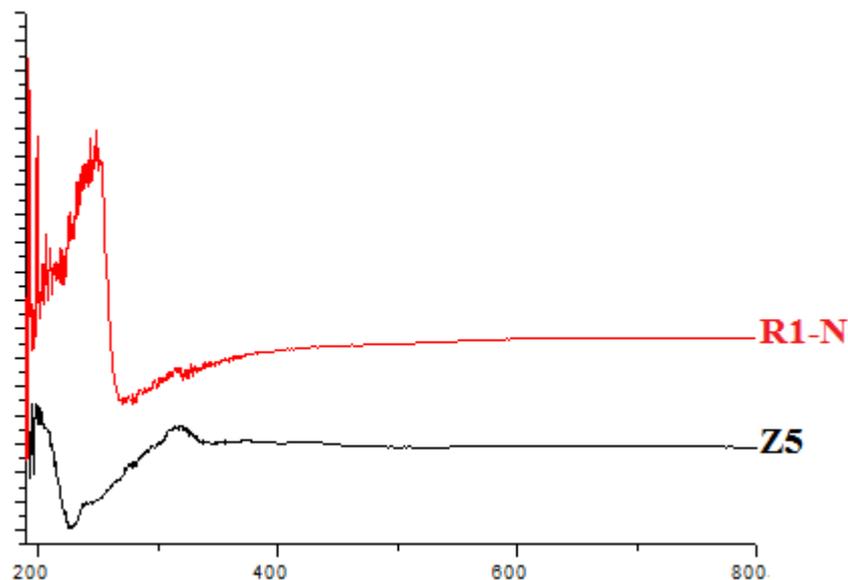


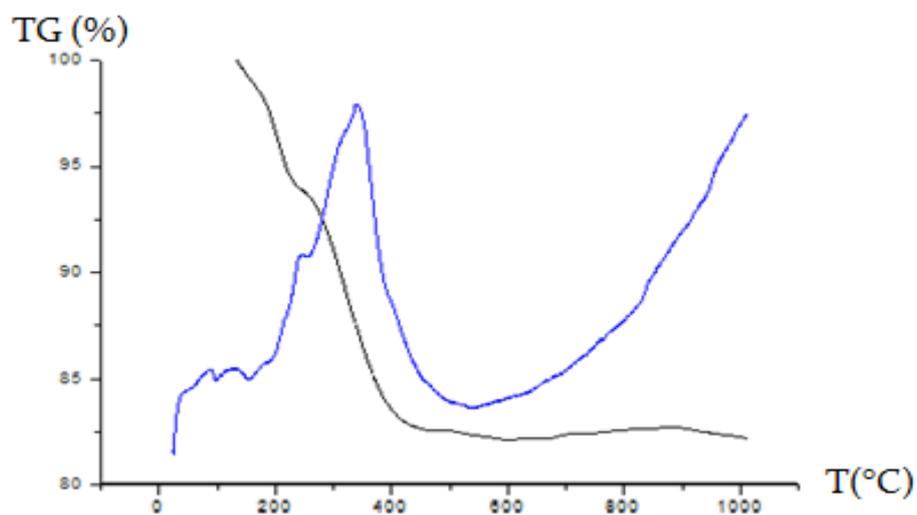
Figure 4.4: Spectres de transmission UV-visibles de l'échantillon Z5

#### IV .5 Analyse thermogravimétrique :

Les courbes de l'analyse thermogravimétrique (ATG) et d'analyse thermique différentielle (ATD) de l'échantillon Z5 sont représentées sur la Figure 4.5.

Le matériau est chauffé de la température ambiante jusqu'à 1000°C, avec un pas de 5°C/min, sous un flux d'azote de 100 ml/min. La perte totale en poids est de 21,78%. Elle représente à la fois aux pertes d'eau et des molécules organiques. Le premier stade de la perte du poids est représenté par un large pic endothermique à 200°C. Il correspond sur la courbe

TG à une perte en poids de 10,01% attribuée à la désorption des molécules d'eau d'hydratation. La deuxième perte de poids de 11,77% s'effectue entre 240 et 640°C est caractérisé par à large pic exothermique centré à environ 350°C et est attribuée à la dégradation de structurant organique R1-N. Ce résultat c onfirme la présence de R1-N dans la phase A qui joue le rôle de structurant.



**Figure 4 5 :** Thermogravimétrie (ATG) et d'analyse thermique différentielle (ATD) de l'échantillon Z5

## **Chapitre IV: Préparation et Application biologique pour des matériaux Al-Magadiite-Cu préparés**

# Chapitre V: Préparation et Application biologique pour les matériaux Al-Magadiite-Cu préparés

## V.1 introduction :

Les ions métalliques tels qu' $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  ont été largement appliqués contre différentes bactéries pathogènes en raison de leurs activités antibactériennes intrinsèques [132-133]. Avancé par la santé humaine et la préoccupation environnementale et économique, ces métaux antibactériens n'ont pas été utilisés seuls [134-135]. Surmonter ces problèmes d'environnement et de santé publique, ces ions métalliques ont été chargés dans des supports solides tels que des argiles, des silicates lamellaires, des zéolites, etc. [136-137]. Ces solides chargés doivent assurer la non-libération de ces métaux dans le milieu tout en maintenant ou en améliorant leur activité antibactérienne ou antifongique. Comme indiqué dans la littérature, des composés du cuivre tels que  $\text{CuSO}_4$  et  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  ont été largement utilisés en tant que produits inorganiques classiques [12]. Néanmoins, en raison de la résistance au cuivre observée pour certaines souches de bactéries, il a été constaté qu'une grande quantité de  $\text{Cu}^{2+}$  devait être utilisée pour obtenir une bonne activité antibactérienne. Ainsi, le développement de nouveaux matériaux capables de contenir en eux une quantité contrôlée de cuivre peut résoudre les problèmes inhérents à cette référence de résistance. La famille des silicates stratifiés hydratés contient de la magadiite, de la kenyaite, de la makatite, de la kanémite, de l'octosilicate et de la silhydrite. La structure de ces matériaux est constituée d'un matériau très réactif couche d'acide silicique et cations de sodium hydratés inter-couches facilement échangeables. La différence entre ces solides réside dans l'épaisseur de la feuille de silicate et, par conséquent, dans leur espacement basal,  $d_{001}$  [138-139]. Les synthèses réussies de ces minéraux en laboratoire leur ont donné plus d'importance [138, 140-141]. La magadiite, le polysilicate en couches le plus étudié avec la formule idéale  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  et une distance interlamellaire de 15,65 Å qui évolue avec la teneur en eau, révélant ainsi un caractère gonflant [142]. Le négatif charge également la densité de charge de la couche est relativement élevée (~ 220 meq / 100 g de magadiite) donne des propriétés plus intéressantes et uniques par rapport aux smectites [143, 144, 145]. Ces propriétés sont à l'origine de nouveaux matériaux composites à base de magadiite préparés par intercalation [146, 147-148], greffe, silylation et réactions de pilier entre couches [149-150]. Les matériaux composites obtenus sont appliqués sous forme d'adsorbants [151, 152-153], de catalyseurs contrôlée de cuivre

peut résoudre les problèmes inhérents à cette référence de résistance. La famille des silicates stratifiés hydratés contient de la magadiite, de la kenyaite, de la makatite, de la kanémitte, de l'octosilicate et de la silhydrite. La structure de ces matériaux est constituée d'un matériau très réactif couche d'acide silicique et cations de sodium hydratés intercouches facilement échangeables. La différence entre ces solides réside dans l'épaisseur de la feuille de silicate et par conséquent dans leur espacement basal,  $d_{001}$  [138-139]. Les synthèses réussies de ces minéraux en laboratoire leur ont donné plus d'importance [138, 140-141]. La magadiite, le polysilicate en couches le plus étudié avec la formule idéale  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  et une distance interlamellaire de 15,65 Å qui évolue avec la teneur en eau, révélant ainsi un caractère gonflant [142]. Le négatif charge également la densité de charge de la couche est relativement élevée (~ 220 meq / 100 g de magadiite) donne des propriétés plus intéressantes et uniques par rapport aux smectites [143, 144, 145]. Ces propriétés sont à l'origine de nouveaux matériaux composites à base de magadiite préparés par intercalation [146, 147-148], greffe, silylation et réactions de pilier entre couches [149-150]. Les matériaux composites obtenus sont appliqués sous forme d'adsorbants [151, 152-153], de catalyseurs [154-155], de tamis moléculaires [156] et de matériaux d'exfoliation [157-158]. Cependant, la présence de groupes silanol à la surface de la magadiite est considérée comme un site acide de Brønsted très faible [155, 159]. Afin d'augmenter l'acidité de ce matériau, les chercheurs ont mis au point des méthodes permettant d'insérer des éléments trivalents tels que  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  et  $\text{B}^{3+}$  dans la couche de silicate. Cette substitution d'une partie des atomes de silicium constituait une bonne approche pour générer de nouvelles propriétés telles qu'une acidité de surface variable pouvant fournir une large gamme d'applications [160, 161]. À notre connaissance, aucun travail mentionnant la préparation et l'utilisation d'Al-magadiite à échangeur de métaux en tant qu'agent antibactérien ou antifongique n'a été signalé à ce jour, alors que toutes les propriétés mentionnées ci-dessus le placent pour être un candidat idéal pour un tel domaine. Tous les matériaux préparés sont appliqués en tant que matériaux antibactériens et antifongiques contre les souches pathogènes.

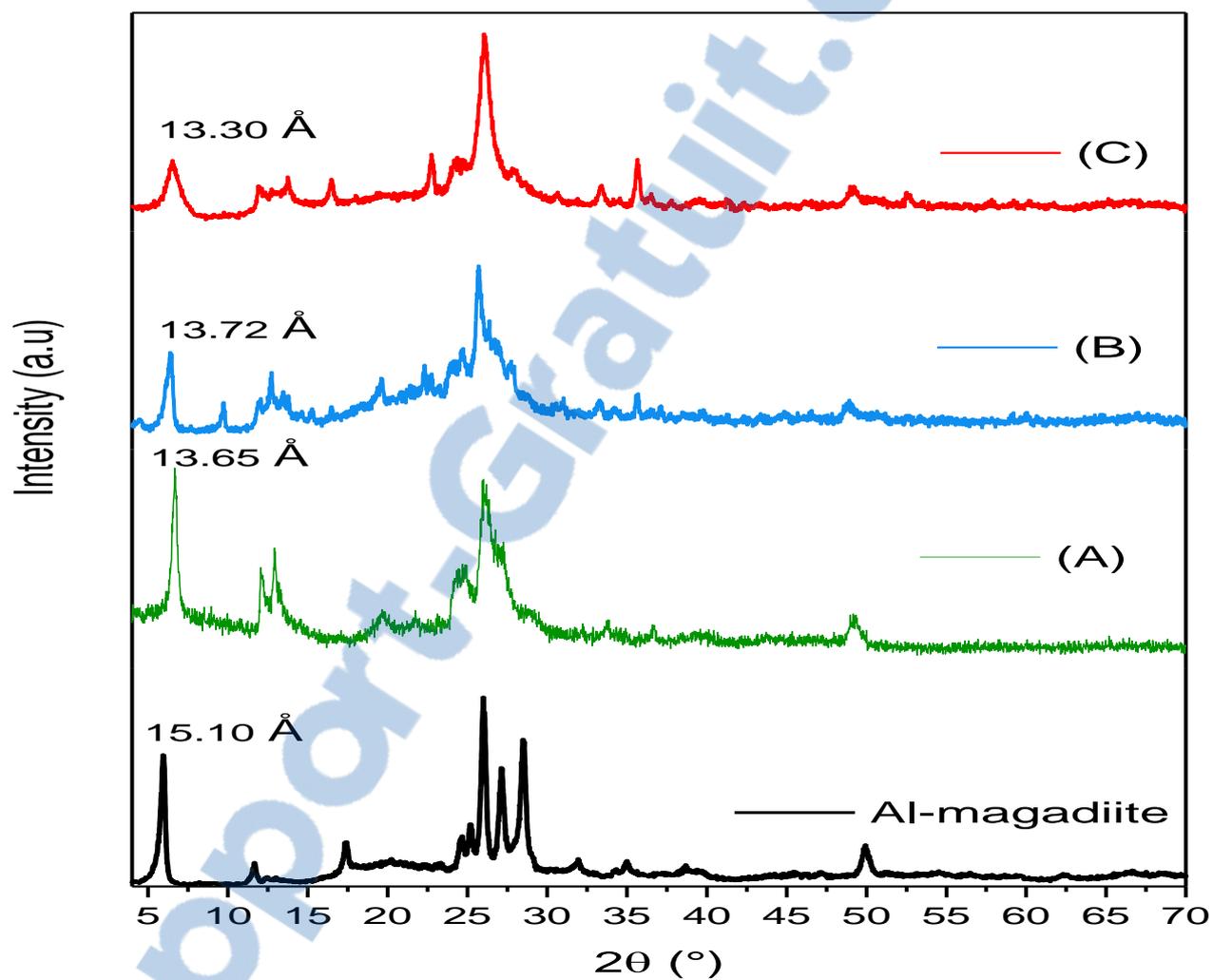
## **V.2. Préparation et Caractérisation des matériaux AL-magadiite-Cu :**

Afin d'étudier l'effet de l'anion sur l'intercalation de l'échantillon d'al-magadiite ainsi synthétisé, trois solutions de cuivre II ont été préparées à partir de trois sels de cuivre différents à savoir le nitrate de cuivre, le chlorure de cuivre et le sulfate de cuivre. L'intercalation a été réalisée par la méthode d'échange ionique suivante : 1 g d'Al-magadiite a été mis en suspension dans de l'eau désionisée et agité pendant 30 minutes. Ensuite, la source d'ions de cuivre (II) en solution a été ajoutée. Les mélanges réactionnels obtenus sont agités vigoureusement à la température de 30°C pendant 24 heures. Le pH final était de 5,3. Les solides résultants, nommés respectivement les échantillons A, B et C ont été récupérés par filtration, lavés avec de l'eau désionisée puis séchés à une température de 60°C pendant 24 heures.

### **V.2.1. Techniques de caractérisation**

#### **V.2. 1. 1. Diffraction de rayons X (DRX)**

Les diffractogrammes de rayons X sur la poudre d'échantillons d'Al-magadiite et d'Al-magadiite échangés au Cuivre (trois échantillons A, B et C) sont illustrés dans la Figure. **V.1.** Le diagramme de poudre XRD d'Al-magadiite montre l'ensemble des reflets (00l) correspondant à un espacement basal,  $d_{001}$ , de 15,10 Å caractéristique d'un tel matériau, en bon accord avec les travaux antérieurs [41, 49]. Après les réactions d'échange, l'espacement basal  $d_{001}$  passe de 15,10 Å à 13,65 Å, 13,72 Å et 13,30 Å pour les échantillons A, B et C préparés à partir de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  et  $\text{CuSO}_4$ , respectivement. Comme indiqué dans les travaux précédents, cette diminution de l'espacement basal est due à la présence dans l'espace interfolaire des échantillons A, B, et C d'ions cuivre non hydratés fortement liés au feuillet aluminosilicate de l'Al-magadiite [20]. Les diagrammes XRD des échantillons A, B et C montrent également l'apparition de nouveaux pics de diffraction à  $2\theta=12,14^\circ$  et  $2\theta=13,03^\circ$  attribués à d'hydroxyde de cuivre  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  [50, 51]. En outre, la réflexion caractéristique de la magadiite à environ ( $2\theta=25^\circ$ ), reste présente dans tous les échantillons échangés, Ce qui suggère que les réactions d'échange d'ions avec les différentes sources de cuivre n'affectent pas la structure en feuillets du matériau Al-magadiite de départ.

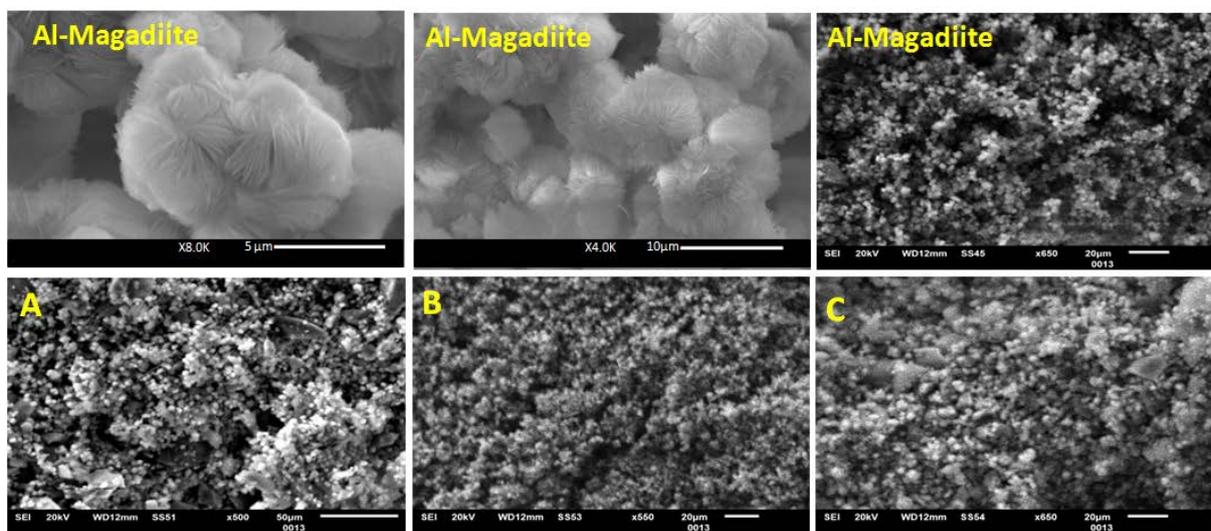


**Figure V.1 :** Diffractogramme de poudre de rayons X d'Al-magadiite et des échantillons A, B et C avec échange le cuivre

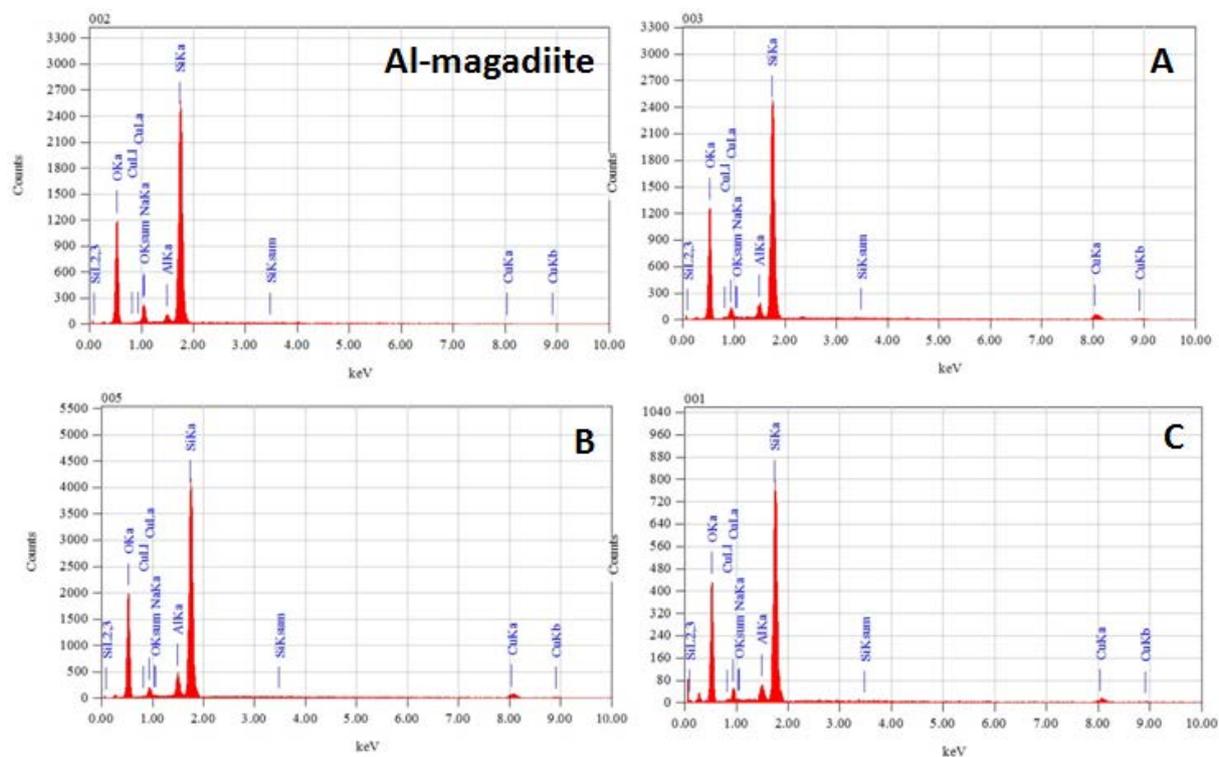
### **V.2. 1. 2. Analyses chimique EDX et par microscopie électronique à balayage :**

Les spectres EDX des quatre échantillons étudiés sont présentés dans la Figure. **V.2.** Le spectre EDX de l'échantillon d'Al-magadiite synthétisé a confirmé la présence des éléments O, Si, Na et Al situés à des énergies de liaison de 0,53, 1,74, 8,04 et 1,48 keV, respectivement. Les spectres EDX des échantillons A, B et C ont montré l'absence de sodium et l'apparition de deux signaux supplémentaires attribués au cuivre indiquant la présence probablement de deux espèces de cuivre dans l'espace intercalaire d'Al-magadiite. Il ressort de ces résultats que la présence d'aluminium dans la structure de la magadiite favorise l'échange total des ions sodium sortants, ce qui n'est pas le cas pour la magadiite purement silicique où le sodium reste dans le matériau même avec des taux d'échange du cuivre très élevés [20]. Les compositions chimiques et les formules chimiques unitaires correspondantes de Al-magadiite et des échantillons A, B et C ont été réalisées en combinant des analyses EDX et thermogravimétrie (TG). Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau **V-1**. La formule chimique de l'Al-magadiite synthétisée est en bon accord avec les travaux précédents [143] [144] [145]. La maille élémentaire de l'Al-Magadiite présente un excès d'ions sodium probablement dû à un excès de charges négatives générées par la présence de l'aluminium tétraédrique dans la structure du feuillet silicate. Comme montré dans le tableau **V-1**, l'échange d'ions avec le cuivre s'accompagne dans tous les cas d'une déshydratation des matériaux échangés au cuivre obtenus, qui devient plus prononcée lorsque le taux d'échange du cuivre augmente. Ce résultat est en très bon accord avec notre travail précédent où il était montré la formation d'espèces de cuivre non hydratées dans l'espace intercalaire de la magadiite dans lequel les cations de cuivre sont directement et fortement liés aux groupes  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$  du feuillet silicate [20]. Autrement, la teneur en cuivre de l'échantillon dépend du sel de cuivre utilisé, c'est-à-dire de la nature de l'anion, et va en diminuant dans le sens: échantillon A > échantillon B > échantillon C. Ce résultat peut probablement s'expliquer par la solubilité de ces sels en solution, l'ion nitrate est apparemment le plus soluble et conduit au meilleur résultat.

La Figure V.2 montre les photos de microscopie électronique à balayage du matériau Al-magadiite ainsi synthétisé et des échantillons A, B et C. L'échantillon Al-magadiite montre une morphologie de particules composée de couches de silicate imbriquées pour former des modules sphériques ressemblant à des rosettes caractéristique du matériau magadiite en feuillet en bonne corrélation avec les travaux antérieurs [19]. Le diamètre de la « rose » est d'environ 9 à 12  $\mu\text{m}$ . Les images MEB indiquant que le produit obtenu est pur et hautement cristallin [19, 52]. Aucun changement significatif dans la morphologie des échantillons A, B et C n'a été observé, ce qui indique que la structure en feuillets de l'échantillon Al-magadiite de départ est préservé après les réactions d'échange d'ions.



**Figure V.2.** : Microscopie électronique à balayage d'Al-magadiite et de ses échantillons A, B et C avec échange de cuivre.



**Figure V.3 :** Spectres EDX d'Al-magadiite et de ses échantillons A, B et C avec échange de cuivre

**Tableau V-1:** Analyse chimique et formule chimique de la maille d'Al-magadiite et de A, B et C échangé par Cu

Echantillon	Atomes %*					TG (wt.%) **	Formule chimique de la maille ***
	Si	Al	O	Na	Cu	H <sub>2</sub> O	
Al-magadiite	28.42	0.86	65.94	4.49	0	10.56	Na <sub>2.15</sub> Si <sub>13.24</sub> Al <sub>0.75</sub> O <sub>31.52</sub> , 7.65H <sub>2</sub> O
A	28.52	1.56	67.83	0	2.09	2.50	Cu <sub>0.98</sub> Si <sub>13.27</sub> Al <sub>0.73</sub> O <sub>31.58</sub> , 1.81H <sub>2</sub> O
B	29.08	1.66	67.24	0	2.03	4.90	Cu <sub>0.92</sub> Si <sub>13.24</sub> Al <sub>0.76</sub> O <sub>30.62</sub> , 3.47H <sub>2</sub> O
C	27.27	1.69	69.69	0	1.35	6.00	Cu <sub>0.65</sub> Si <sub>13.18</sub> Al <sub>0.82</sub> O <sub>33.68</sub> , 4.51H <sub>2</sub> O

\*: déterminé par EDX, \*\*: déterminé par TG

### V.2. 1. 3. Spectroscopie infrarouge (FTIR) :

Les spectres FTIR des échantillons Al-magadiite et des échantillons échangés au cuivre (A, B et C) sont présentés dans la Figure V.4. L'échantillon Al-magadiite présente toutes les bandes de vibration caractéristiques de la magadiite en bon accord avec les travaux antérieurs [20, 41, 49, 53]. Effectivement, la bande à  $1225\text{ cm}^{-1}$  est affectée à la vibration des groupes de cycles à cinq chaînons caractéristique de ce matériau. La bande à  $1061\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration des groupes  $\equiv\text{S}-\text{O}-$  interfoliaires. Les bandes observées entre  $770\text{ cm}^{-1}$  et  $500\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à la vibration d'élongation symétrique des groupes  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ . La bande d'absorption étroite à  $3648\text{ cm}^{-1}$  est due à la présence de groupes silanol isolés,  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ . La très large bande d'absorption centrée à  $3425\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations des groupements OH impliqués dans les fortes bandes d'hydrogène interfoliaires  $\equiv\text{Si}-\text{OH}\cdots\text{O}$ , ainsi qu'aux molécules d'eau intercalaires. Enfin, la bande d'absorption observée à  $1625\text{ cm}^{-1}$  est due à la vibration de liaison des molécules d'eau physisorbées. Les spectres FTIR des échantillons A, B et C sont très similaires à ceux de l'échantillon Al-magadiite de départ, ce qui indique que la structure en feuillets de ces matériaux est préservée après les réactions d'échange d'ions. L'apparition d'une nouvelle bande de vibration à  $702\text{ cm}^{-1}$  dans les échantillons A, B et C, absente dans le spectre FTIR de la magadiite Na-magadiite totalement hydratée, indique la formation d'échantillons Al-magadiite déshydratés après échange avec le cuivre. Ce résultat est confirmé par la diminution de l'intensité des bandes de vibration à  $1625\text{ cm}^{-1}$  et à  $3425\text{ cm}^{-1}$  attribuées aux molécules d'eau physisorbées et intercalées, respectivement.

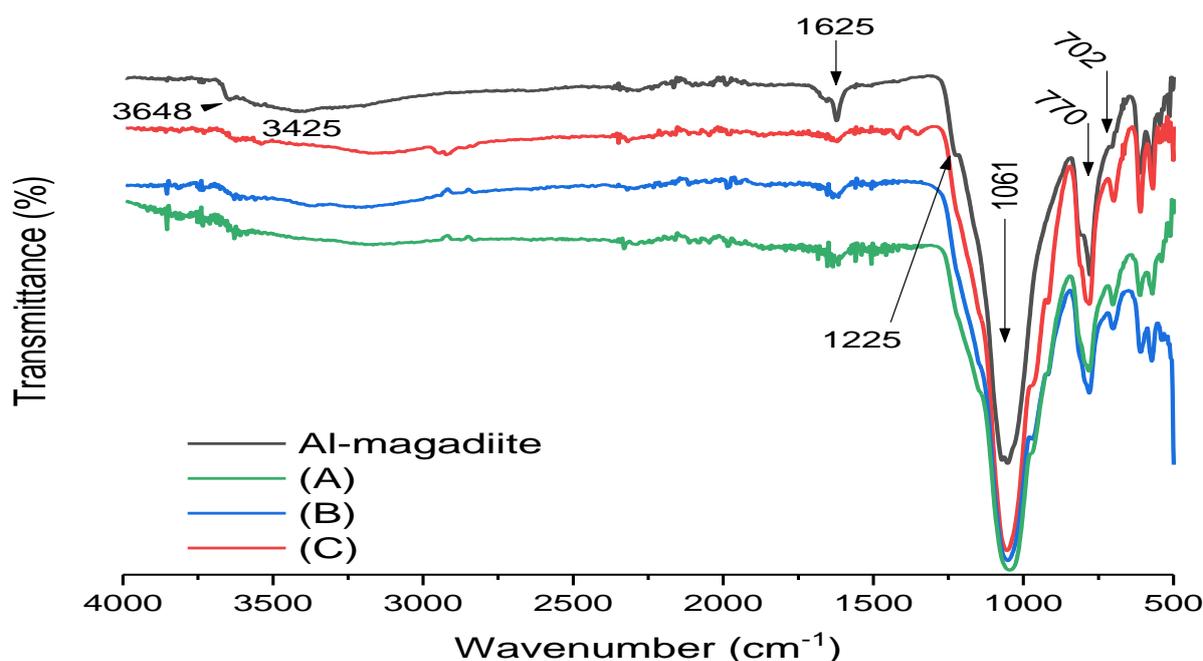
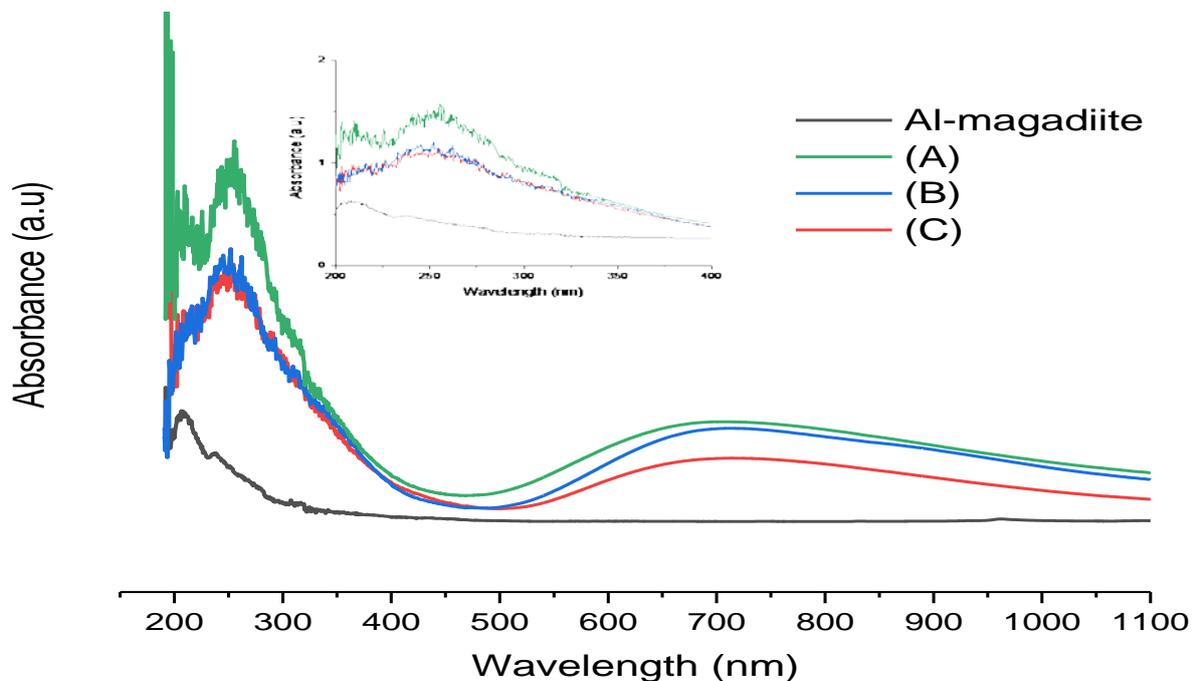


Figure V.4 Spectroscopie infrarouge FTIR d'Al-magadiite et de ses échantillons A, B et C

#### V.2. 1. 4. Spectres de transmission UV-visibles

Les spectres UV-Visible de l'Al-magadiite synthétique et de ses échantillons échangés avec du cuivre (A, B et C) sont illustrés dans la Figure V.5. Le spectre UV-Visible de l'Al-magadiite synthétique montre deux bandes d'adsorption à 215 nm et 230 nm due aux réactions de transfert de charge Si-O et Al-O du silicium [20, 54] et aluminium tétra-coordonnés [55, 56], respectivement. Les échantillons A, B et C montrent deux bandes d'absorption dans la région entre 200 et 1100 nm. L'intensité de ces deux bandes est plus élevée pour l'échantillon A, préparé par échange avec du nitrate de cuivre. Cela peut être dû à l'électronégativité du nitrate anionique qui peut facilement libérer le cation cuivre et permet à la magadiite d'absorber plus de cations de cuivre de la solution. La première bande observée entre 220 et 350 nm est affectée à un transfert de charge transitions O → Cu d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  isolés en coordination avec l'oxygène du réseau [57]. La deuxième bande plus large et moins intense observée dans la région entre 680 et 800 nm est attribuée à la transition d – d de  $\text{Cu}^{2+}$ . La bande à 750-800 nm est assignée aux ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans une coordination octaédrique parfaite [58-60]. Ainsi, ces deux bandes d'absorption indiquent la présence de deux espèces de cuivre dans l'espace intercalaire de l'Al-magadiite en bon accord avec l'analyse EDX.



**Figure V.5 :** Spectre UV-Visible à reflectance diffuse de la d'Al-magadiite et de ses échantillons A, B et C avec échange de Cu

### **V.3. Les matériaux composites antibactériens :**

Les argiles présentent des caractéristiques structurelles utiles aux applications biologiques, pharmaceutiques, cosmétiques et médicales [120]. Les minéraux d'argileux modifiés sont souvent utilisés comme vecteurs de médicaments, de protéines et, en général, de produits actifs [132, 121, 123, 124]. La possibilité d'incorporer des composés organiques ou inorganiques antibactériens à la structure en feuillets prédétermine que les argiles soient des matériaux souhaités en médecine. L'intercalation de composés organiques dans des argiles inorganiques en couches fournit une voie utile et appropriée pour préparer des composites organiques-inorganiques qui contiennent des propriétés du matériau hôte inorganique et de la molécule invitée organique dans un matériau unique.

Les polysilicates lamellaires tels que la magadiite possèdent aussi des propriétés d'échange cationique et d'intercalation remarquables qui leur permettent sans aucun doute de développer une nouvelle famille de matériaux antibactériens inédits.

#### **V.3.1 Les catégories des matériaux antibactériens composites :**

Les matériaux antibactériens se divisent en deux grandes catégories : les matériaux composites antibactériens inorganique-inorganiques et les matériaux composites antibactériens organique-inorganiques.

La plupart des matériaux composites antibactériens inorganique-inorganiques utilisent des cations inorganiques possédant une activité antibactérienne potentielle connus tels que les métaux lourds de type  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$  [131,132,121,125].

Les matériaux antibactériens composites organique-inorganiques utilisent des cations ou des molécules organiques, antibiotique ou non (pouvant générer une activité antibactérienne), tels que le Norfloxacin, le 1,4-diazobicyclo[2.2.2]octane (DABCO), le Quinuclidinole et le Chlorhexidini Acetas (AC) [126,127].

On notera que grâce à leurs importantes propriétés, les argiles de type montmorillonite constituent l'une des classes de matériaux les plus utilisés dans la préparation de solides composites antibactériens [124,128,129].

#### **V.3.2 Test biologique :**

Les agents antibactériens agissent sur les bactéries au niveau moléculaire en perturbant certaines de leurs fonctions essentielles. L'étude des interactions matériaux antibactériens-bactéries permettra de définir les concentrations d'agents antibactériens nécessaires pour inhiber le développement d'une population bactérienne donnée ainsi que les facteurs qui

peuvent influencer sur l'action des matériaux antibactériens [130].

L'effet antibactérien agit:

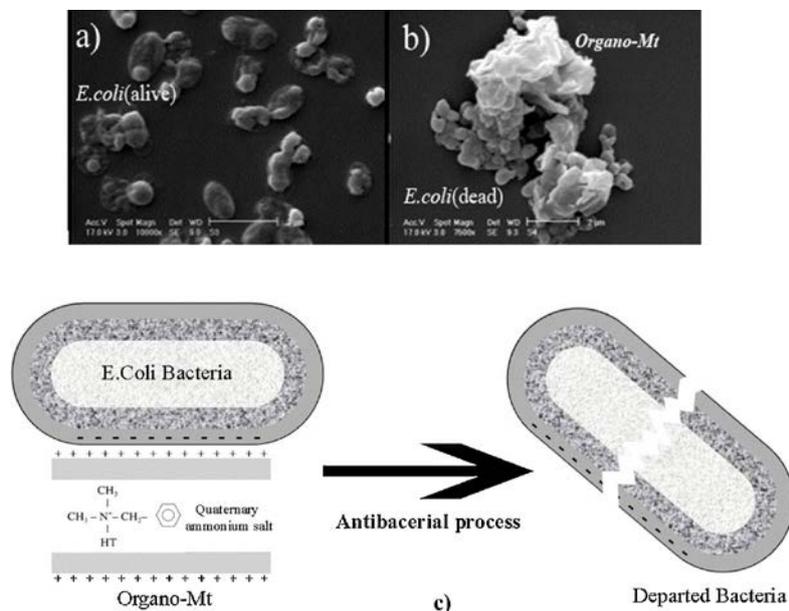
- Soit par ralentissement du temps de multiplication de la bactérie.
- Soit le résultat d'un équilibre entre la croissance bactérienne et l'effet antibactérien

L'effet antibactérien varie en fonction de quatre facteurs :

- Le temps de contact agent antibactérien-bactérie,
- La concentration de l'agent antibactérien,
- Les conditions physico-chimiques du milieu,
- Le nombre et l'état des bactéries

### V.3.2 1 test Halo :

Le test biologique appelé halo test est l'une des techniques les plus utilisées pour tester l'activité antibactérienne ou la croissance bactériennes. En effet, les zones d'inhibition apparaissent comme des halos clairs autour des disques et signifient que la croissance des bactéries a été inhibée dans ces régions. Tandis que les sombres autour des disques ou zones de stimulation signifient que la croissance de la bactérie dans ces régions a été stimulée. La Figure V.6 donne des exemples du test de halo pour les matériaux montmorillonite-Ag et Mica-Ag et Mica-Norfloxacine contre la bactérie Escherichia coli [124,127,130].



**Figure V.6:**(a) Images MEB de E. coli, (b) réaction de montmorillonite (Mt) avec E. coli, et (c) mécanisme schématique sur les propriétés antibactériennes d'une Montmorillonite modifiée organiquement

### **V.3. 3 Les mécanismes proposés des matériaux antibactériens :**

Malgré que les mécanismes de l'effet antibactérien des matériaux contre divers systèmes bactériens soient bien établis (Figure V.6), le mécanisme bactéricide au niveau moléculaire et son mode d'action restent cependant très peu connus. Des chercheurs ont proposé deux mécanismes possibles pour l'inhibition des bactéries. Un modèle implique l'adsorption des bactéries à partir de la solution et leur immobilisation sur la surface de matériau antibactérien [128]. Le deuxième modèle du mécanisme de l'inhibition bactérienne base sur la destruction des parois bactériennes. La Figure V.6 schématise d'inhibition sur la surface d'un organo-montmorillonite modifié.

### **V.4. Application biologique pour les matériaux Al-Magadiite-Cu préparés**

#### **V.4.1 Préparation du milieu de croissance bactérien :**

Les matériaux Al-magadiite et les échantillons A, B et C ont été testés sur l'inhibition de bactéries. Une quantité identique (0,02 g) de ces matériaux est déposée à la surface de la masse PDAensemencé avec une culture bactérienne pure. Les bactéries étudiées sont *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Staphylococcus aureus* ATCC 43300, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 et pour l'activité antifongique le *Candida albicans* ATCC 10231. a été utilisé. 0,5 ml de culture (10<sup>8</sup> cellules / ml) obtenue après incubation à 37 °C pendant 24 heures a été mélangé avec 10 ml de milieu (PDA) liquide à 40 °C. Ce dernier, probablement solide, est fondu par chauffage puis refroidi avant la mise en contact avec la suspension microbienne. Le mélange a été placé dans des boîtes de Pétri de 90 mm. Matériaux de disques échangés par le cuivre, préalablement stérilisés à 180 °C pendant 30 minutes, puis déposés dans le milieu bactérien PDA contenant les bactéries. L'activité antimicrobienne est déterminée après incubation des boîtes dans un four à 37 °C pendant 24 h pour les bactéries et 48 h à 30 °C pour *Candida albicans*. La zone d'inhibition pour la croissance bactérienne a été détectée visuellement (illustrée sur la Figure V.1).

#### **V.4.2 Propriétés antibactériennes :**

Les échantillons Al-magadiite et A, B et C ont été testés pour déterminer leur activité antibactérienne contre les bactéries Gram-négatives. (*E. coli* ATCC 25922, *P. aeruginosa* ATCC 27853), Gram-positive (*S. aureus*1 ATCC 25923, *S.aureus*2 ATCC 43300) bactéries et aussi contre *Candida albicans* ATCC 10231 La zone d'inhibition pour la croissance

bactérienne sous et autour des matériaux testés a été observée visuellement **Figure V.7**. Les données ont été enregistrées dans le tableau V.1.

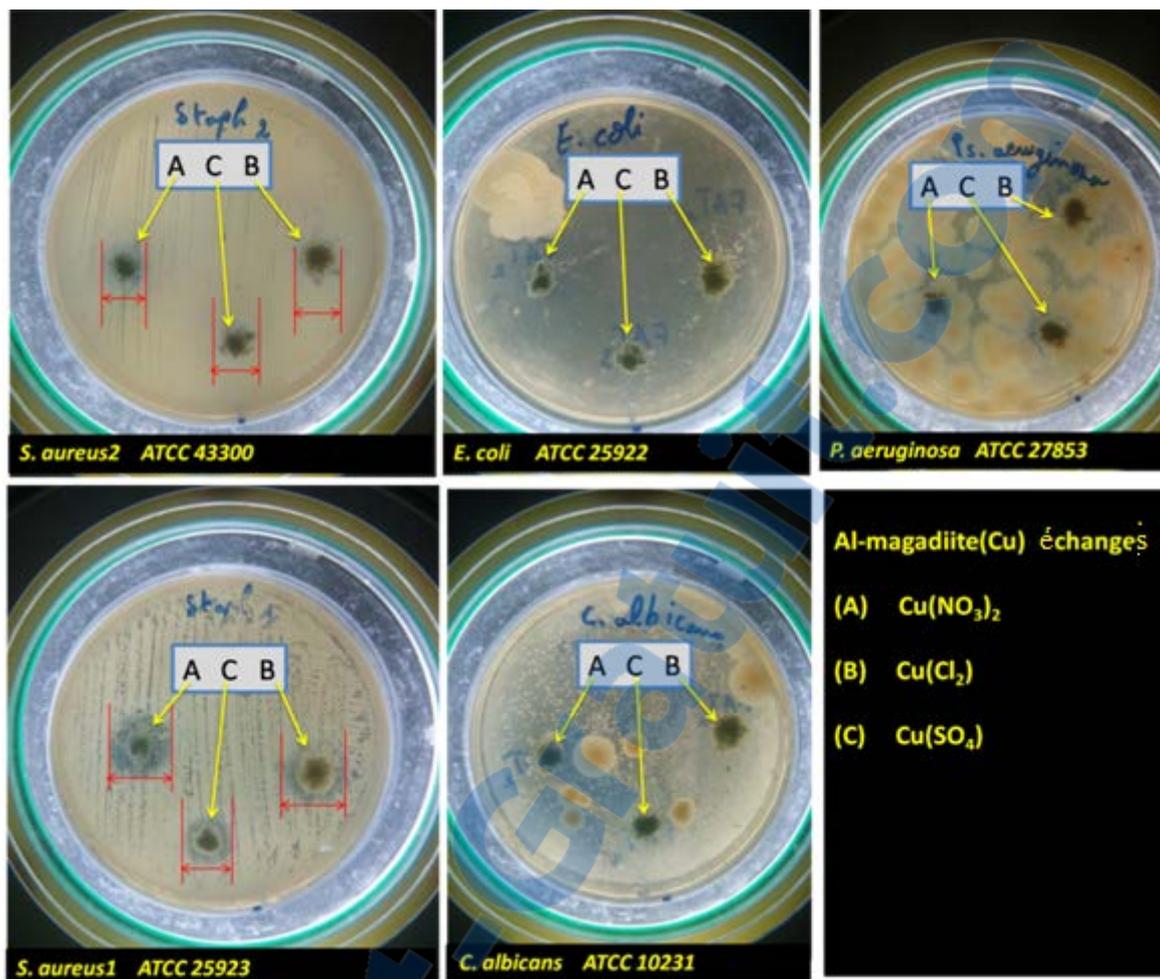
Le matériau Al-Magadiite ne montre aucune activité pour toutes les souches bactériennes et fongiques. Les échantillons A, B et C présentaient une bonne activité antibactérienne contre seulement les bactéries à Gram positif (*S. aureus1* ATCC 25923 and *S.aureus2* ATCC 43300). (tableau V.2).

L'échantillon A présente une zone d'inhibition plus importante que les échantillons B et C. Ceci est probablement dû à la teneur en cuivre de l'échantillon qui est plus importante pour l'échantillon A. Ainsi, la teneur en cuivre de l'échantillon joue un rôle important dans l'activité antibactérienne en accord avec la littérature [61]. Par ailleurs, les trois échantillons échangés au Cu (A, B et C) présentent une faible activité antibactérienne contre les bactéries à Gram négatif *E. coli* ATCC 25922. Cependant, aucune activité antifongique n'a été observée pour trois échantillons étudiés.

**Tableau V.2 :** Résultats des tests de halo de la Al-magadiite et de ses échantillons A, B et C échangés avec du Cu contre des taches de bactéries et de champignons pathogènes.

échantillon	Souches bactériennes				Souches fongiques
	Gram-positive		Gram-negative		C. albicans ATCC 10231
	<i>S. aureus1</i> ATCC 25923	<i>S.aureus2</i> ATCC 43300	<i>E. coli</i> ATCC 25922	<i>P. aeruginosa</i> ATCC 27853	
<b>Al-magadiite</b>	NA	NA	NA	NA	NA
<b>(A)</b>	17mm	10mm	LO	NA	NA
<b>(B)</b>	16mm	13mm	LO	NA	NA
<b>(C)</b>	12mm	11mm	LO	NA	NA

LO: Faible activité antibactérienne, NA: Aucune activité antibactérienne



**Figure V.7 :** Tests de zones d'inhibition d'Al-magadiite et d'échanges d'échantillons A, B et C contre des souches bactériennes et fongiques pathogènes.

Ceci nous permet d'expliquer les résultats obtenus dans le cas des matériaux à base du cuivre. En effet, l'activité antibactérienne de ces matériaux peut être due à la force électrostatique très importante créée par de petits ions de charge électrique relativement élevées tels que le cuivre. Ceci est conforme aux résultats de la littérature où une argile de type montmorillonite échangée avec du cuivre ou du calcium a montré une grande activité antibactérienne [131,127,].

#### V.4.3 Conclusion

Dans cette partie, les matériaux échangés AL-magadiite et ses formes échangées avec du cuivre à différents taux ont été testés comme agents antibactériens dans un milieu contenant des bactéries à Gram-négatives. (*E. coli* ATCC 25922, *P. aeruginosa* ATCC 27853), à Gram-positive (*S. aureus1* ATCC 25923, *S.aureus2* ATCC 43300) et aussi comme antifongique contre le *Candida albicans* ATCC 10231

Le matériau Al-magadiite n'a été montré aucune activité; ses formes échangées avec du

cuivre ont montré par contre une forte activité antibactérienne. Celle-ci augmente avec la nature de contre-ion de l'échantillons.

La meilleure teneur en cuivre a été observée pour l'échantillon échangé avec du cuivre préparé à partir de sel de nitrate de cuivre. Testé comme matériau antibactérien et antifongique contre les souches pathogènes, tous les matériaux échangés au cuivre présentent une bonne activité antibactérienne contre les bactéries à Gram positif. Cette activité augmente avec la teneur en cuivre de l'échantillon échangé, ce qui indique que la teneur en cuivre de l'échantillon joue un rôle important dans l'activité antibactérienne en bon accord avec les travaux précédents. Cependant, une activité faible ou nulle est observée contre les bactéries à Gram négatif.

# Conclusion Générale

## Conclusion générale :

La méthode de calcul DFT a permis de montrer que les deux agents structurants utilisés sont chimiquement et thermiquement stables. Les deux agents structurants possèdent des tailles de pores qui peuvent générer des structures zéolithiques inédites et inexistantes, ils possèdent des moments dipolaires qui permettent de compenser les charges de la charpente.

Le structurant Zur-N nous a permis d'obtenir un mélange magadiite-ZSM-5 / Magadiite – phase B inconnu. Ces résultats confirment les résultats obtenus par DFT où la taille des ouvertures des pores est :  $6,014 \text{ \AA} \times 6,074 \text{ \AA}$  pratiquement égales à celle de ZSM-5 où entre autres ce structurant stabilise les cycles à 5 chaînes communes de magadiite et ZSM-5.

Le structurant R1-N a permis d'obtenir une nouvelle phase A dont les caractérisations préliminaires cette phase est en cours de caractérisation.

L'absence de structurant a permis d'aboutir à un silicate en feuillet type magadiite où l'Al est incorporé dans la structure, le produit synthétisé de haute cristallinité et de grande pureté et confirmé par analyses de diffraction des rayons X DRX et microscopie électronique à balayage MEB. Le spectre UV-Visible . Il est ensuite utilisé comme matériau de départ pour la préparation de matériaux Al-magadiite-Cu en utilisant trois sources différentes de sels de cuivre.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ . Tous les matériaux obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X, spectromètre à transformée de Fourier (FTIR), analyses thermiques et chimiques, par microscopie électronique à balayage et à transmission et par spectroscopie UV-Visible à réflectance diffuse.

La présence d'aluminium conduit à un échange total des cations de sodium inter-couches. Le taux d'échange du cuivre dépend de la nature des contre-ions. Effectivement, la meilleure teneur en cuivre a été observée pour l'échantillon échangé avec du cuivre préparé à partir de sel de nitrate de cuivre. Les ions cuivre inter-foliaires ont tendance à stabiliser thermiquement la structure d'Al-magadiite. Les matériaux composites Al-magadiite-Cu, ainsi que les produits de départ Al-magadiite ont été testés comme agents antibactériens et antifongiques contre les souches pathogènes, tous les matériaux échangés au cuivre présentent une bonne activité antibactérienne contre les bactéries à Gram positif.

Cette activité a augmenté avec l'augmentation de la teneur en cuivre de l'échantillon échangé de cuivre indiquant que la teneur en cuivre de l'échantillon joue un rôle important dans l'activité antibactérienne en bon accord avec les travaux précédents. Cependant, une activité faible ou nulle est observée contre les bactéries à Gram négatif. Al-magadiite a montré aucune activité. L'Al-magadiite-Cu par contre a montré une forte activité antibactérienne. Celle-ci

augmente avec la teneur en cuivre de l'échantillon.

La meilleure activité antibactérienne a été observée pour l'échantillon échangé avec du cuivre préparé à partir de sel de nitrate de cuivre.

## Références:

- [1] K. Malachová, P. Praus, Z. Rybková, and O. Kozák, Antibacterial and antifungal activities of silver, copper and zinc montmorillonites. *Applied Clay Science*. 53, 642-645 (2011)
- [2] F. W. Clarke, "The constitution of the natural silicates", US Government Printing Office, (1914)
- [3] Lagaly et al. Magadiite and H-magadiite: II. H-magadiite and its intercalation compounds. *Am Mineral* 60:650-658(1975)
- [4] Kim, C., S. Song, C. Park. The D-allose operon of *Escherichia coli* K-12. *J.Bacteriol.* 179:7631-7637(1997 )
- [5] Eugster Hydrous sodium silicates from Lake Magadii, Kenya, precursors of bedded chert. *Science* 157, 1177–1180.( 1967 )
- [6] Rojo et al.*J.M Rev chim.Miner* 20-807-8-16 (1983)
- [7] S. M. Auerbach, K. A. Carrado, and P. K. Dutta, *Handbook of Layered Materials*, CRC Press, (2004)
- [8] McCulloch, L. J. *Am. Chem. Soc.*, 74,2453-2456. ( 1952 )
- [9] C. Aronica, E. Jeanneau, *Techniques et études des structures cristallines*, ENS Lyon (2009).
- [10] R. Guinebretière, *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins*, Hermès Science Publications, Paris (2002).
- [11] Eugster *HP Science* 157:1177–1180 (1967)
- [12] Lagaly G, Beneke K, Weiss A *Am Miner* 60:642–649 (1975)
- [13] Selvam T, Inayat A, Schwieger W *Dalton Trans* 43:10365–10387 (2014)
- [14] Brindley GW *Am Miner* 54:1583–1591 (1969)
- [15] Eypert-Blaison C, Sauze´at E, Pelletier M, Michot LJ, Villie´ras F, Humbert B *Chem Mater* 13:1480–1486 (2001)
- [17] Pál-Borbély G, Auroux A *Stud Surf Sci Catal* 94:55–62 (1995)
- [18] Beyer HK, Szegedi Á, Pál-Borbély In: Rowadowski M (ed) *Proceedings of the 2nd Polish- German Zeolite Colloquium*, Nicholas Copernicus University Press, Torun 78-91 G (1995)
- [19] J. A. Tossell, *Am. Miner.* 78 911 (1993)
- [20] W. Loewenstein *Am. Miner.* 39 92 (1954)

- [21] B. Sulikowski, *Heterogeneous Chem. Rev.* 3 203 (1996)
- [22] A. Thangaraj, M.J. Eapen, S. Sivasanker, P. Ratnasamy, *Zeolites* 12 943 (1992)
- [23] C.T.G. Knight, S.D. Kinrade, *J. Phys. Chem. B* 106 3329 (2000)
- [24] S.I. Zones, A.W. Burton, G.S. Lee, M.M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* 129 9066 (2007)
- [25] K.E. Christensen, C. Bonneau, M. Gustafsson, L. Shi, J. Sun, J. Grins, K. Jansson, I. Sibile, B.-L. Su, X. Zou, M.E. Davis, *Nature* 417 813 (2002)
- [26] M.E. Davis, *Nature* 417-813 (2002)
- [27] G.O. Brunner, W.M. Meier, *Nature* 337 146 (1989)
- [28] R. Szostak, *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*, Thomson Science, 2<sup>nd</sup> edition, , pp. 47.( 1998 )
- [29] S. Kulprathipanja, *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, WILEY-VCH Verlag GmbH& Co. KGaA, Weinheim, , pp. 6. (2010 )
- [30] K.J. Klabunde, R.M. Richards, *Nanoscale Materials In Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc, 2<sup>nd</sup> edition, , pp. 334.( 2009 )
- [31] M. Baerns, *Basic Principles in Applied Catalysis*, Springer Series in Chemical Physics, Springer- Verlag Berlin Heidelberg, 1<sup>st</sup> edition, , pp. 171–179. (2004 )
- [32] H. Ghobarkar, S. Oliver, Y. Massiani, P. Knauth, *The Reconstruction of Natural Zeolites*, Springer Science+Business Media Dordrecht, 1<sup>st</sup> edition, , pp. 8–11. (2003 )
- [33] K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, Elsevier Inc., 2<sup>nd</sup> edition, , pp. 274.( 2013 )
- [34] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, John Wiley & Sons, , pp.4. (1974 )
- [35] G. Busca, *Heterogeneous Catalytic Materials: Solid State Chemistry Surface Chemistry and Catalytic Behaviour*, Elsevier B.V., 1<sup>st</sup> edition, , pp. 199–200. (2014 )
- [36] S. Narayanan, J.J. Vijaya, S. Sivasanker, M. Alam, P. Tamizhdurai, L.J. Kennedy, *Polyhedron* 89, , 289–296.( 2015 )
- [37] M.A. Camblor, M.J.D. Cabanas, J.P. Pariente, S.J. Teat, W. Clegg, I.J. Shannon, P. Lightfoot,(1998)
- [38] W. van Erp, H.W. Kouwenhover, J.M. Nanne, *Zeolites* 7 286 (1987)
- [39] Y. Li, X. Zou, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 2012 (2005)

- [40] X. Chen, W. Yan, X. Cao, J. Yu, R.Xu, *Micropor. Mesopor.Mater.* 119 217- 222 (2009)
- [41] R.M. Barrer, J.W. Baynham, F.W. Bultitude, W.M. Meier, *J. Chem. Soc.* 195 (1959)
- [42] E.M. Flanigen, D.W. Breck, 137<sup>th</sup> Nat. Meeting of the ACS, Cleveland, Ohio 33 (1960)
- [43] J.W. McBain, "The sorption of gases and vapors by solids", Ed. George Routledge & sons, Londres chapitre 5 (1932),
- [44] J.L. Guth, H. Kessler, "Catalysis and zeolites", Ed. J. Weitkamp, L. Puppe, Springer-Verlag, Berlin,, 1 (1999 )
- [45] J.L. Guth, P. Caullet, *J. Chim. Phys.* 83 155 (1986)
- [47] S.P. Zhdanov, *Molecular Sieve Zeolites-I*, ACS Adv. Chem. Ser., Eds. E.M. Flanigen, L.B. Sand, 101 20 (1971)
- [48] G.T. Kerr, *J. Phys. Chem.* 70 1047 (1966)
- [46] C.L. Angell, W.H. Flank, *Molecular Sieves-II*, ACS Symp. Ser., Ed. J.R. Katzer, 40- 194 (1977)
- [49] J. Ciric, *J. Colloid Interface Sci.* 28 315 (1968)
- [50] S.L. Burkett, M.E. Davis, *J. Phys. Chem.* 98 4647 (1994)
- [51] C.J.Y. Houssin, B.L. Mojet, C.E.A. Kirschhock, V. Buschmann, P.A. Jacobs, J.A. Martens, R.A. van Santen, *Proceedings of the 13th Int. Zeol. Conf., Montpellier, France, , Stud. Surf. Sci. Catal.* 135, Ed. A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Védrine,Elsevier, Amsterdam (2001 )
- [52] C.E.A. Kirschhock, R. Ravishankar, L. van Looveren, P.A. Jacobs, J.A Martens, *J. Phys. Chem. B* 103 4972 (1999)
- [53] C.E.A. Kirschhock, R. Ravishankar, F. Verspeurt, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, J.A. Martens, *J. Phys. Chem. B* 103 4965 (1999)
- [54] C.T.G. Knight, S.D. Kinrade, *J. Phys. Chem. B* 106 3329 (2002)
- [55] C.L. Angell, W.H. Flank, *Molecular Sieves-II*, ACS Symp. Ser., Ed. J.R. Katzer, 40 194 (1977)
- [56] M.A. Nicolle, F. Di Renzo, F. Fajula, P. Espiau, T. Des Courières, *Proceedings of the 9th Int. Zeo. Conf., Butterworth-Heinemann, Boston, MA, 313*, Eds. R. Von Ballmoos, J.B. Higgins, M.M.J. Treacy(1993)
- [57] C.S. Cundy, P.A. Cox, *Micropor. Mesopor. Mater.* 82 1(2005)

- [58] K.E. Hamilton, E.N. Coker, A. Sacco, Jr., A.G. Dixon, R.W. Thompson, *Zeolites* 13 645 (1993)
- [59] Y. Mathieu, J.-L. Paillaud, P. Caullet, N. Bats, *Micropor. Mesopor. Mater.* 75 13 (2004)
- [60] R.L. Wadlinger, E.J. Rosinski, C.J. Plank, U.S. Patent 3,375,205 (1968)
- [61] R.J. Argauer, G.R. Landolt, U.S. Patent 3,702,886 (1972)
- [62] P. Caullet, J. Hazm, J.L. Guth, J.F. Joly, J. Lynch, F. Raatz, *Zeolites* 12 240(1992)
- [63] E.M. Flanigen, *Adv. Chem. Ser.* 121 119(1973)
- [64] R.M. Barrer, *Zeolites* 1 130(1981)
- [65] R.M. Barrer, P.J. Denny, E.M. Flanigen, U.S. Patent 3,306,922 (1967)
- [66] J.A. Kostinko, dans: G.D. Stucky, F.G. Dwyer (Eds), *Intrazeolite Chemistry*, ACS Symp. Ser. 218 3(1983)
- [67] R.J. Francis, D. O'Hare, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 19 3133(1998)
- [68] SCHMIDT W., "Handbook of porous solids", Ed. Schüth F., Sing K. S. W., Weitkamp J., WILEY-VCH, Weinheim, , vol II, 1087.( 2002 )
- [69] UPADEK H., KOTTWITZ B., SCHRECK B., *Tenside Surfact. Det.*, , 33, 385. (1996 )
- [70] DYER A., "An introduction to zeolite molecular sieves", John Wiley & Sons Ltd., Bath Press, Bath, (1988.)
- [71] SHEPELEV YU. F., BUTIKOVA I. K., SMOLIN YU. I., *Zeolites*, , 11, 287. (1991)
- [72] NAGY J. B., BODART P., HANNUS I. KIRICSI I., "Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials", DecaGen Ltd., Szeged,( 1998.)
- [73] MAIRA A. J., LAU W. N., LEE C. Y., YUE P. L., CHAN C. K., YEUNG K. L., *Chem. Eng. Sci.*, 58, 959. (2003)
- [74] TALU O., *Gas purification and separation*, , 10 (3), 149. (1996 )
- [75] HSIEH H. P., "Inorganic membranes for separation and reactions", *Membrane science and technologies series*, 3, Elsevier, , 311. (1996 )
- [76] TOMLINSON A. A. G., "Modern Zeolites, structure and function in detergents and petrochemicals", *Materials Science Foundations* , Ed. Magini M., Wöhlbier F. H., Trans Tech Publications Ltd., vol. III. (1998)
- [77] BHATIA C., "Zeolite Catalysis: Principles and Applications", CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, (1990).

- [78] DWYER F. G., "Catalysis of Organic Reactions", Ed. Moser W. R., Dekker M., New York, , 39.( 1981)
- [79] CHEN N. Y., GARWOOD W. E., DWYER F. G., "Shape Selective Catalysis in Industrial Applications", Dekker M. Inc., New York, (1989).
- [80] CHANG C. D., Catal. Rev.-Sci. Eng., , 25, 1. (1983 )
- [81] NOTARI B., "Innovation in zeolite materials science", Stud. Surf. Sci. Catal., Ed.Grober P.J., Mortier W. J., Vansant E. F., Schultz-Ekloff G., Elsevier, Amsterdam, , 37, 413. (1987)
- [82] GHOBARKAR H., SCHAF O., GUTH U., Prog Solid St. Chem., , 27, 29(1996)
- [83] W. Heisenberg Z. Physics, 43,172 (1927 )
- [84] W. Koch, M. C. Holthausen A Chemist's Guide to Density Functional Theory Wiley-VCH, , Weinheim, Germany (2000)
- [85] M. Levy Proc. Natl. Acad. Sci, 76, 6062 (1979)
- [86] M. Born, J.R. Oppenheimer Ann. Physik, 84, 457 (1927 )
- [87] Lara Kabalan Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1 (2010)
- [88] F. Jensen Introduction to computational chemistry1st edn. John Wiley and Sons, , NewYork (1999)
- [89] M. Levy Phys. Rev. A, 26, 1200 (1982)
- [90] J.L. Rivail Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, Savoirs actuels, Inter Editions, , Editions du CNRS (1989)
- [91] A. Szabo, N.S. Ostlund Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, McGraw-Hill, New York, 466.( 1989)
- [92] R.M. Dreizler, E.K.V. Gross Density functional theory: an approach to the manybody problem, Springer, Berlin Heidelberg, New York.( 1990)
- [93] H. Paulsen, A. X. Trautwein Top. Curr. Chem, 235, 197 (2004)
- [94] G. Berthier, J. Chem Phys,51,363 (1954)
- [95] J. A. Pople, R. K. Nesbet J. Chem. Phys,22,571 (1954 )

- [96] H. Chermette *Coord. Chem. Rev.*, 178-180, 699 (1998 )
- [97] E. Fermi *Rend. Accad. Lincei*, 6, 602 ( 1927 )
- [98] L.H. Thomas *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 23, 542. ( 1927 )
- [99] P. Hohenberg, W. Kohn *Phys. Rev. B*, 136, 864. ( 1964 )
- [100] W. Kohn, L.J. Sham *Phys. Rev. A*, 140, 1133. ( 1965 )
- [101] A. Zupan Thèse de Doctorat, Université de Ljubljana (1996 )
- [102] P-A Cazade Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour (2008 )
- [103] E. Betranhandy Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1 (2005 )
- [104] C. O. Almbladh et A. C. Pedroza *Phys. Rev. A*, 29, 2322 (1984)
- [105] A. D. Becke *Phys. Rev. A*, 38, 3098 ( 1988 )
- [106] J. P. Perdew, Y. Wang *Phys. Rev. B*, 33, 8800. ( 1986 )
- [107] J. P. Perdew, Y. Wang *Phys. Rev. B*, 45, 244 ( 1992 )
- [108] A. D. Becke *J. Chem. Phys.*, 98, 5648 ( 1993 )
- [109] A. D. Becke *J. Chem. Phys.*, 98, 1372 ( 1993 )
- [110] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr *Phys Rev B*, 37, 785 ( 1988 )
- [111] V. Barone *Chem. Phys. Lett.*, 226, 392. ( 1994 )
- [112] D. M. Ceperley, B. J. Alder *Phys. Rev. Lett.*, 45, 566 (1980 )
- [113] A. D. Becke *Phys. Rev. A*, 38, 3098 (1988 )
- [114] J. A. Pople, R. Ditchfield, W. J. Hehre *J. Chem. Phys.*, 54, 724 ( 1971 )
- [115] J. A. Pople, R. Ditchfield, W. J. Hehre *J. Chem. Phys.*, 56, 2257 ( 1972 )

[116] Gaussian 03, Revision A.1: Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; J. A. Pople.; Gaussian Inc., Walingford, CT, (2004)

[117] Delhine Picot Thèse de doctorat de l'école polytechnique modélisation de la réaction d'alkylation du motif zinc-thiolate Page 45 – (2008)

[118] P. Le Parlouër, Thermal analysis and calorimetry techniques for catalytic investigations, School of calorimetry and thermal methods in catalysis, (2013)

[119] J.L. Daudon, Thermogravimétrie, Techniques de l'Ingénieur, Doc. P1260(2001)

[120] J.-H. Choy, S.-J. Choi, J.-M. Oh, and T. Park, Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications. *Applied Clay Science*. 36, 122-132 (2007)

[121] Q. Yang, Z. Jiao, Y. Ouyang, and Y. Chen, Preparation and characterization of antibacterial Zn<sup>2+</sup>-exchanged montmorillonites. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 25, 725-729 (2010)

[122] J.-H. Choy, S.-J. Choi, J.-M. Oh, and T. Park, Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications. *Applied Clay Science*. 36, 122-132 (2007)

[123] Z. Yamada, K. Ohta, S. TAKEUCHI, K. SUZUKI, and T. MORI, Preparation and properties of antibacterial clay interlayer compound. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*. 17, 29-34 (1991)

[124] C. Hu, Z. Xu, and M. Xia, Antibacterial effect of Cu<sup>2+</sup>-exchanged montmorillonite on *Aeromonas hydrophila* and discussion on its mechanism. *Veterinary microbiology*. 109, 83-88 (2005)

[125] Z. TAN, K. H. ZHANG, L. L. ZHANG, Y. S. XIE, and Y. L. LIU, Preparation and characterization of the antibacterial Zn<sup>2+</sup> or/and Ce<sup>3+</sup> loaded montmorillonites. *Chinese Journal of Chemistry*. 26, 865-869 (2008)

[126] H. He, D. Yang, P. Yuan, W. Shen, and R. L. Frost, A novel organoclay with antibacterial activity prepared from montmorillonite and Chlorhexidini Acetas. *Journal of colloid and interface science*. 297, 235-243 (2006)

[127] B. Dizman, J. C. Badger, M. O. Elasri, and L. J. Mathias, Antibacterial fluoromicas: A novel delivery medium. *Applied Clay Science*. 38, 57-63 (2007)

- [128] P. Herrera, R. Burghardt, and T. Phillips, Adsorption of Salmonella enteritidis by cetylpyridinium-exchanged montmorillonite clays. *Veterinary microbiology*. 74, 259-272 (2000)
- [129] S. Sohrabnezhad, M. M. Moghaddam, and T. Salavatiyan, Synthesis and characterization of CuO–montmorillonite nanocomposite by thermal decomposition method and antibacterial activity of nanocomposite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 125, 73-78 (2014)
- [130] G. Tong, M. Yulong, G. Peng, and X. Zirong, Antibacterial effects of the Cu (II)-exchanged montmorillonite on Escherichia coli K88 and Salmonella choleraesuis. *Veterinary microbiology*. 105, 113-122 (2005)
- [131] A. Top, and S. Ülkü, Silver, zinc, and copper exchange in a Na-clinoptilolite and resulting effect on antibacterial activity. *Applied Clay Science*. 27, 13-19 (2004)
- [132] K. Malachová, P. Praus, Z. Rybková, and O. Kozák, Antibacterial and antifungal activities of silver, copper and zinc montmorillonites. *Applied Clay Science*. 53, 642-645 (2011)
- [132] Y.-L. Ma, B. Yang, T. Guo and L. Xie *Applied Clay Science* 50, 3 (2010 )
- [133] Y. Ouyang, X. Yushan, T. Shaozao, S. Qingshan and C. Yiben *Journal of Rare Earths* 27, 5 (2009)
- [134] G. Tong, M. Yulong, G. Peng and X. Zirong *Veterinary microbiology* 105, 2 (2005)
- [135] F. Wahid, H.-S. Wang, Y.-S. Lu, C. Zhong and L.-Q. Chu *International journal of biological macromolecules* 101, (2017)
- [136] H.P. Eugster *Science* 157, 3793 (1967)
- [137] R.A. Fletcher and D.M. Bibby *Clays and Clay Minerals* 35, 4 (1987)
- [138] Y.-R. Wang, S.-F. Wang and L.-C. Chang *Applied Clay Science* 33, 1 (2006)
- [139] N. Homhuan, S. Bureekaew and M. Ogawa *Langmuir* 33, 38 (2017)
- [140] C.S. Kim, D.M. Yates and P.J. Heaney *Clays and Clay Minerals* 45, 6 (1997)
- [141] N. Mizukami, M. Tsujimura, K. Kuroda and M. Ogawa *Clays and Clay Minerals* 50, 6 (2002)
- [142] M. OGAWA and Y. TAKAHASHI *Clay Science* 13, 4/5 (2007)
- [143] A. Mokhtar, Z.A.K. Medjhoua, A. Djelad, A. Boudia, A. Bengueddach and M. Sassi *Chemical Papers*,(2017)
- [144] A. Mokhtar, A. Djelad, M. Adidir, M. Zahraoui, A. Bengueddach and M. Sassi *Journal of Molecular Structure*, (2018)

- [145] A. Mokhtar, A. Djelad, A. Bengueddach and M. Sassi Research on Chemical Intermediates, (2017)
- [146] S. Benkhatou, A. Djelad, M. Sassi, M. Bouchekara and A. Bengueddach Desalination and Water Treatment 57, 20 (2016)
- [147] M. Ogawa, M. Miyoshi and K. Kuroda Chemistry of materials 10, 12 (1998)
- [148] D.L. Guerra, A.A. Pinto, C. Airoidi and R.R. Viana Journal of Solid State Chemistry 181, 12 (2008)
- [149] G. Novodárszki, J. Valyon, Á. Illés, S. Dóbbé and M.R. Mihályi Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis 121, 1 (2017)
- [150] N. Takahashi and K. Kuroda Journal of Materials Chemistry 21, 38 (2011)
- [151] N. Miyamoto, R. Kawai, K. Kuroda and M. Ogawa Applied Clay Science 19, 1-6 (2001)
- [152] G. Novodárszki, J. Valyon, Á. Illés, S. Dóbbé and M.R. Mihályi Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis 121, 1 (2017)
- [153] Z. Wang, T. Lan and T.J. Pinnavaia Chemistry of Materials 8, 9 (1996)
- [154] N. Takahashi and K. Kuroda Journal of Materials Chemistry 21, 38 (2011)
- [155] W. Schwieger, K. Pohl, U. Brenn, C. Fyfe, H. Grondy, G. Fu and G. Kokotailo, in Studies in Surface Science and Catalysis, pp. 47-54 (Elsevier, 1995)
- [156] G.B. Superti, E.C. Oliveira, H.O. Pastore, A. Bordo, C. Bisio and L. Marchese Chemistry of Materials 19, 17 (2007)
- [157] W. Lim, J.-H. Jang, N.-Y. Park, S.-M. Paek, W.-C. Kim and M. Park Journal of Materials Chemistry A 5, 8 (2017)
- [158] Q. Wang, Y. Zhang, J. Zheng, Y. Wang, T. Hu and C. Meng Dalton Transactions, (2017)
- [159] A. Nouri, M. Ghorbanpour and S. Lotfiman Journal of Physical Science 29, 1 (2018)
- [160] A.N. Pestryakov, V.P. Petranovskii, A. Kryazhov, O. Ozhereliev, N. Pfänder and A. Knop-Gericke Chemical physics letters 385, 3-4 (2004)
- [161] I.R. Iznaga, V. Petranovskii, G.R. Fuentes, C. Mendoza and A.B. Aguilar Journal of colloid and interface science 316, 2 (2007)
- [162] D. M. Ginter, A. T. Bell, C. J. Radke, M. L. Occelli, H. E. Robson, Eds. New York 1, 6. (1992)
- [163] V. V. Siva Kumar, F. Singh, D. K. Avasthi, J. Nucl. Instr. and Methods in Phys. Research. B 244, 91. (2006)

## Annexes A: Les Distances Inter Atomiques Théoriques

Type de liaison		Longueur (Å)
C – C	Sp <sup>3</sup> – Sp <sup>3</sup>	1.53
	Sp <sup>3</sup> – Sp <sup>2</sup>	1.50
	Sp <sup>3</sup> – Sp <sup>1</sup>	1.46
	Sp <sup>2</sup> – Sp <sup>2</sup>	1.45
	Aromatique	1.39
	C <sub>ar</sub> – Sp <sup>2</sup>	1.47
	C <sub>ar</sub> – C <sub>heterocycle</sub>	1.49
C = C	>C=C	1.33
	>C=C=C	1.31
	>C=C=C=C<	1.28
C – Cl		1.70
C – N	Sp <sup>3</sup> – Sp <sup>3</sup>	1.47
	Sp <sup>2</sup> – Sp <sup>2</sup>	1.36
C = N		1.28
C – O	R-O-R	1.43
	RCO-OR	1.34
	RCOO-R	1.44
C = O	>C=O	1.20
C - F	Sp <sup>3</sup> -F	1.38
C – Br	Sp <sup>3</sup> -Br	1.97
	Sp <sup>2</sup> -Br	1.88
C – H	Sp <sup>3</sup> -H	1.09
	C <sub>ar</sub> -H	1.08
	Sp <sup>2</sup> -H	1.07
N – O	>N-O-	1.36
	N <sub>Sp2</sub> -O-C	1.42

tableau4- Résolution structurale (Fichier output logiciel winXpow )

ORTHORHOMBIC SYSTEM  
-----

O R T H O R H O M B I C   S Y S T E M

DIRECT PARAMETERS :    A= 34.46467   B= 17.82127   C= 11.60624    VOLUME= 7128.60  
STANDARD DEVIATIONS :            .01577            .00754            .00338

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	QOBS	QCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
0	0	1	11.63597	11.60624	.02973	.00739	.00742	7.591	7.611	-.019
2	0	1	9.58812	9.62644	-.03832	.01088	.01079	9.216	9.179	.037
1	1	2	5.44695	5.44855	-.00161	.03370	.03369	16.260	16.255	.005
5	2	0		5.45207	-.00513		.03364		16.245	.015
1	3	1	5.22594	5.22685	-.00091	.03662	.03660	16.952	16.950	.003
3	1	2	4.97122	4.97395	-.00272	.04046	.04042	17.828	17.818	.010
2	2	2	4.68091	4.68002	.00088	.04564	.04566	18.944	18.947	-.004
4	3	1	4.50800	4.50691	.00109	.04921	.04923	19.677	19.682	-.005
0	3	2	4.15177	4.15112	.00065	.05801	.05803	21.385	21.388	-.003
0	4	1		4.15938	-.00762		.05780		21.345	.040
3	4	0		4.15388	-.00211		.05796		21.374	.011
6	0	2	4.08163	4.08240	-.00077	.06003	.06000	21.757	21.752	.004
4	4	0	3.95525	3.95754	-.00229	.06392	.06385	22.461	22.448	.013
6	2	2	3.71189	3.71143	.00046	.07258	.07260	23.954	23.957	-.003
9	2	0	3.52193	3.51827	.00366	.08062	.08079	25.267	25.294	-.027
6	4	0		3.52047	.00145		.08069		25.278	-.011
10	0	0	3.44604	3.44647	-.00042	.08421	.08419	25.833	25.830	.003
7	4	1	3.17765	3.17734	.00031	.09904	.09905	28.058	28.061	-.003
8	4	0	3.09563	3.09702	-.00139	.10435	.10426	28.817	28.804	.013
10	2	1		3.09779	-.00216		.10421		28.797	.021
5	5	1	3.05512	3.05443	.00069	.10714	.10719	29.208	29.214	-.007
7	1	3	3.00045	2.99862	.00184	.11108	.11121	29.752	29.771	-.019
1	0	4	2.89098	2.89133	-.00035	.11965	.11962	30.906	30.902	.004
3	2	4	2.68245	2.68269	-.00024	.13897	.13895	33.376	33.373	.003
6	5	2		2.68493	-.00248		.13872		33.345	.032
5	1	4	2.64451	2.64467	-.00016	.14299	.14297	33.869	33.867	.002

\* NUMBER OF LINES  
.- INPUT DATA = 20  
.- CALCULATED = 276

## Résumé

L'utilisation de molécules organiques structurantes nous a conduits à l'obtention de différents matériaux. Trois matériaux ont été cristallisés en présence de R1-N et Zur-N par voie de synthèse hydrothermale : Al-magaliite, Al- magaliite /ZSM-5 et une dernière phase qui est en cours d'affinement. Le rôle de l'agent structurant type Zur-N est de favoriser la formation de SBU et CBU spécifiques afin d'obtenir le mélange mégaliite/ZSM-5. L'absence de l'agent structurant dans le mélange réactionnel nous a conduits à synthétiser Al-magaliite par méthode hydrothermale et ensuite d'utiliser ce matériau comme produit de départ pour la préparation des trois nouveaux matériaux composites par échange de cuivre. En utilisant les trois sels de cuivre de ces trois matériaux comme agents antibactériens et antifongiques contre des souches pathogènes, les résultats montrent une bonne activité antibactérienne contre les bactéries Gram positif.

## Mots clés :

Al-magaliite; ZSM-5; antifongique; agents antibactériens; Gram positif; DRX; ATG; MEB; Modélisation Moléculaire; Gaussian 03.