

RÉPUBLIQUE DU CAMEROUN
Paix – Travail – Patrie
UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I
FACULTÉ DES SCIENCES
BP 812 Yaoundé



REPUBLIC OF CAMEROON
Peace – Work – Fatherland
THE UNIVERSITY OF YAOUNDÉ I
FACULTY OF SCIENCE
P.O. Box 812 Yaoundé

DÉPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

Attestation de correction du manuscrit de Thèse de Doctorat/Ph.D

Nous soussignés, membres du jury de la soutenance de thèse de Doctorat/Ph.D de Monsieur **Kentsa Ernest**, Matricule **04R399**, soutenance autorisée par la correspondance N° **24-2094/UYI/VR-EPDTIC/DAAC/DA-AAC/DRD/SR/AIC** du **09 Octobre 2024** de Monsieur le Recteur de l'Université de Yaoundé I, attestons que les corrections exigées au candidat lors de cette évaluation faite le 02 Décembre 2024 ont été réellement effectuée et que le présent document peut être déposé sous sa forme actuelle.

En foi de quoi la présente attestation est établie et lui délivrée pour servir et valoir ce que de droit.

Yaoundé, le

Président du Jury

Pr. KETCHA Joseph
MBADCAM

Examineurs

Pr. NDI Julius NSAMI

Pr. NJIOMOU Chantale épse
DJANGANG

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

UNIVERSITY OF YAOUNDE I



FACULTE DES SCIENCES

FACULTY OF SCIENCE

CENTRE DE RECHERCHE ET DE FORMATION DOCTORALE EN SCIENCES,
TECHNOLOGIES ET GEOSCIENCES
POSTGRADUATE SCHOOL OF SCIENCES, TECHNOLOGIES AND GEOSCIENCES

UNITE DE CHIMIE ET APPLICATIONS
CHEMISTRY AND APPLICATION UNIT

LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE APPLIQUEE
APPLIED PHYSICAL AND ANALYTICAL CHEMISTRY LABORATORY

Synthèse des zéolithes à partir de l'argile d'Akilbenza :
application à l'adsorption des ions cuivre en solution aqueuse, à
la catalyse hétérogène de la transesterification de l'huile friture
usagée et à la pyrolyse du polyéthylène

THESE

Présentée et soutenue publiquement le 02 décembre 2024

Par

KENTSA ERNEST

Master en Chimie Inorganique

Matricule : 04R399

En vue de l'obtention du diplôme de Doctorat/Ph.D en Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Option : Chimie Physique et Théorique

Devant le jury composé de :

Président : KETCHA Joseph MBADCAM, Professeur, Université de Yaoundé I

Rapporteur : NGOMO Horace MANGA, Professeur, Université de Yaoundé I

ABI Charles FON, Maître de Conférences, Université de Yaoundé I

Membres : NJIOMOU Chantale épse DJANGANG, Professeur, Université de Yaoundé I

NDI Julius NSAMI, Maître de Conférences, Université de Yaoundé I

BIKELE MAMA Désiré, Maître de Conférences, Université de Douala

Année 2024

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

UNIVERSITY OF YAOUNDE I



FACULTE DES SCIENCES

FACULTY OF SCIENCE

**CENTRE DE RECHERCHE ET DE FORMATION DOCTORALE EN SCIENCES,
TECHNOLOGIES ET GEOSCIENCES**
POSTGRADUATE SCHOOL OF SCIENCES, TECHNOLOGIES AND GEOSCIENCES

UNITE DE CHIMIE ET APPLICATIONS
CHEMISTRY AND APPLICATION UNIT

LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE APPLIQUEE
APPLIED PHYSICAL AND ANALYTICAL CHEMISTRY LABORATORY

Synthèse des zéolithes à partir de l'argile d'Akilbenza : application à l'adsorption des ions cuivre en solution aqueuse, à la catalyse hétérogène de la transesterification de l'huile friture usagée et à la pyrolyse du polyéthylène

THESE

Présentée et soutenue publiquement le 02 décembre 2024

Par

KENTSA ERNEST

Master en Chimie Inorganique

Matricule : 04R399

En vue de l'obtention du diplôme de Doctorat/Ph.D en Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Option : Chimie Physique et Théorique



Devant le jury composé de :

Président : KETCHA Joseph MBADCAM, Professeur, Université de Yaoundé I

Rapporteur : NGOMO Horace MANGA, Professeur, Université de Yaoundé I

ABI Charles FON, Maître de Conférences, Université de Yaoundé I


Membres : NJIOMOU Chantale épouse DJANGANG, Professeur, Université de Yaoundé I

NDI Julius NSAMI, Maître de Conférences, Université de Yaoundé I

BIKELE MAMA Désiré, Maître de Conférences, Université de Douala

Année 2024

LISTE DES ENSEIGNANTS

UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I Faculté des Sciences Division de la Programmation et du Suivi des Activités Académiques		THE UNIVERSITY OF YAOUNDE I Faculty of Science Division of Programming and Follow-up of Academic Affairs
LISTE DES ENSEIGNANTS PERMANENTS		LIST OF PERMANENT TEACHING STAFF

LISTE PROTOCOLAIRE DE LA FACULTE DES SCIENCES

ANNÉE ACADEMIQUE 2024/2025

(Par Département et par Grade)

DATE D'ACTUALISATION 16 Janvier 2025

ADMINISTRATION

1. **DOYEN** : OWONO OWONO Luc Calvin, *Professeur*
2. **VICE-DOYEN / DPSAA**: NDJIGUI Paul-Désiré, *Professeur*
3. **VICE-DOYEN / DSSE** : NYEGUE Maximilienne Ascension, *Professeur*
4. **VICE-DOYEN / DRC** : NOUNDJEU Pierre, *Maître de Conférences*
5. **Chef Division Administrative et Financière** : NDOYE FOE Florentine Marie Chantal, *Maître de Conférences*
6. **Chef Division des Affaires Académiques, de la Recherche et de la Sclarité DAARS** : AJEAGAH Gideon AGHAINDUM, *Professeur*

1- DÉPARTEMENT DE BIOCHIMIE (BC) (44)

N°	NOMS ET PRÉNOMS	GRADE	OBSERVATIONS
1.	BIGOGA DAIGA Jude	Professeur	En poste
2.	FEKAM BOYOM Fabrice	Professeur	En poste
3.	KANSCI Germain	Professeur	En poste
4.	MBACHAM FON Wilfred	Professeur	En poste
5.	MOUNDIPA FEWOU Paul	Professeur	<i>Chef de Département</i>
6.	NGUEFACK Julienne	Professeur	En poste
7.	NJAYOU Frédéric Nico	Professeur	En poste
8.	OBEN Julius ENYONG	Professeur	En poste
9.	ACHU Merci BIH	Maître de Conférences	En poste
10.	AKINDEH MBUH NJI	Maître de Conférences	En poste
11.	BEBEE Fadimatou	Maître de Conférences	En poste
12.	BEBOY EDJENGUELE Sara N.	Maître de Conférences	En poste
13.	FONKOUA Martin	Maître de Conférences	En poste
14.	ATOGHO Barbara MMA	Maître de Conférences	En poste
15.	AZANTSA KINGUE GABIN BORIS	Maître de Conférences	En poste
16.	BELINGA née NDOYE FOE F. M. C.	Maître de Conférences	<i>Chef DAF / FS</i>
17.	DAKOLE DABOY Charles	Maître de Conférences	En poste

18.	DONGMO LEKAGNE Joseph Blaise	Maître de Conférences	En poste
19.	DJUIDJE NGOUNOU Marceline	Maître de Conférences	En poste
20.	DJUIKWO NKONGA Ruth Viviane	Maître de Conférences	En poste
21.	EFFA ONOMO Pierre	Maître de Conférences	<i>VD/FS/Univ Ebwa</i>
22.	EWANE Cécile Annie	Maître de Conférences	En poste
23.	KOTUE TAPTUE Charles	Maître de Conférences	En poste
24.	LUNGA Paul KEILAH	Maître de Conférences	En poste
25.	MANANGA Marlyse Joséphine	Maître de Conférences	En poste
26.	MBONG ANGIE M. Mary Anne	Maître de Conférences	En poste
27.	MOFOR née TEUGWA Clotilde	Maître de Conférences	<i>Doyen FS / UDs</i>
28.	NANA Louise épouse WAKAM	Maître de Conférences	En poste
29.	NGONDI Judith Laure	Maître de Conférences	En poste
30.	TCHANA KOUATCHOUA Angèle	Maître de Conférences	En poste
31.	FOUPOUAPOUOGNIGNI Yacouba	Chargé de Cours	En poste
32.	KOUOH ELOMBO Ferdinand	Chargé de Cours	En poste
33.	OWONA AYISSI Vincent Brice	Chargé de Cours	En poste
34.	Palmer MASUMBE NETONGO	Chargé de Cours	En poste
35.	PECHANGOU NSANGOU Sylvain	Chargé de Cours	En poste
36.	WILFRED ANGIE ABIA	Chargé de Cours	En poste
37.	BAKWO BASSOGOG Christian Bernard	Chargé de Cours	En Poste
38.	ELLA Fils Armand	Chargé de Cours	En Poste
39.	EYENGA Eliane Flore	Chargé de Cours	En Poste
40.	MADIESSE KEMGNE Eugenie Aimée	Chargé de Cours	En Poste
41.	MANJIA NJIKAM Jacqueline	Chargé de Cours	En Poste
42.	MBOUCHE FANMOE Marceline Joëlle	Chargé de Cours	En poste
43.	OWONA AYISSI Vincent Brice	Chargé de Cours	En poste
44.	WOGUIA Alice Louise	Chargé de Cours	En Poste

2- DÉPARTEMENT DE BIOLOGIE ET PHYSIOLOGIE ANIMALES (BPA) (49)

1.	AJEAGAH Gideon AGHAINDUM	Professeur	<i>DAARS/FS</i>
2.	DIMO Théophile	Professeur	En Poste
3.	DJIETO LORDON Champlain	Professeur	En Poste
4.	DZEUFJET DJOMENI Paul Désiré	Professeur	En Poste
5.	ESSOMBA née NTSAMA MBALA	Professeur	<i>CD et Vice Doyen/FMSB/UIYI</i>
6.	KEKEUNOU Sévilor	Professeur	<i>Chef de Département</i>
7.	NJAMEN Dieudonné	Professeur	En poste

8.	NOLA Moïse	Professeur	En poste
9.	TAN Paul VERNYUY	Professeur	En poste
10.	TCHUEM TCHUENTE Louis Albert	Professeur	<i>Inspecteur de service / Coord.Progr./MINSANTE</i>
11.	ZEBAZE TOGOUET Serge Hubert	Professeur	En poste
12.	ALENE Désirée Chantal	Maître de Conférences	<i>Vice Doyen/ Uté Ebwa</i>
13.	ATSAMO Albert Donatien	Maître de Conférences	En poste
14.	BILANDA Danielle Claude	Maître de Conférences	En poste
15.	DJIOGUE Séfirin	Maître de Conférences	En poste
16.	GOUNOUE KAMKUMO Raceline épouse FOTSING	Maître de Conférences	En poste
17.	KANDEDA KAVAYE Antoine	Maître de Conférences	En poste
18.	JATSA BOUKENG Hermine épse MEGAPTCHE	Maître de Conférences	En Poste
19.	LEKEUFACK FOLEFACK Guy B.	Maître de Conférences	En poste
20.	MAHOB Raymond Joseph	Maître de Conférences	En poste
21.	MBENOUN MASSE Paul Serge	Maître de Conférences	En poste
22.	MEGNEKOU Rosette	Maître de Conférences	En poste
23.	MOUNGANG Luciane Marlyse	Maître de Conférences	En poste
24.	MVEYO NDANKEU Yves Patrick	Maître de Conférences	En poste
25.	MONY Ruth épouse NTONE	Maître de Conférences	En Poste
26.	NGUEGUIM TSOFAK Florence	Maître de Conférences	En poste
27.	NGUEMBOCK	Maître de Conférences	En poste
28.	NOAH EWOTI Olive Vivien	Maître de Conférences	En poste
29.	TADU Zephyrin	Maître de Conférences	En poste
30.	TAMSA ARFAO Antoine	Maître de Conférences	En poste
31.	TOMBI Jeannette	Maître de Conférences	En poste
32.	YEDE	Maître de Conférences	En poste
33.	AMBADA NDZENGUE GEORGIA ELNA	Chargé de Cours	En poste
34.	BASSOCK BAYIHA Etienne Didier	Chargé de Cours	En poste
35.	ETEME ENAMA Serge	Chargé de Cours	En poste
36.	FEUGANG YOUMSSI François	Chargé de Cours	En poste
37.	FOKAM Alvine Christelle Epse KENGNE	Chargé de Cours	En poste
38.	GONWOUO NONO Legrand	Chargé de Cours	En poste
39.	KOGA MANG DOBARA	Chargé de Cours	En poste
40.	LEME BANOCK Lucie	Chargé de Cours	En poste
41.	MAPON NSANGO Indou	Chargé de Cours	En poste
42.	METCHI DONFACK MIREILLE FLAURE EPSE	Chargé de Cours	En poste
43.	NGOUATEU KENFACK Omer Bébé	Chargé de Cours	En poste

44.	NJUA Clarisse YAFI	Chargée de Cours	<i>Chef Div. Uté Bamenda</i>
45.	NWANE Philippe Bienvenu	Chargé de Cours	En poste
46.	YOUNOUSSA LAME	Chargé de Cours	En poste

47.	NDENGUE Jean De Matha	Chargé de Cours	En poste
48.	ZEMO GAMO Franklin	Chargé de Cours	En poste
49.	KODJOM WANCHE Jacguy Joyce	Assistante	En poste

3- DÉPARTEMENT DE BIOLOGIE ET PHYSIOLOGIE VÉGÉTALES (BPV) (36)

1.	AMBANG Zachée	Professeur	<i>Chef de Département</i>
2.	DJOCGOUE Pierre François	Professeur	En poste
3.	BIYE Elvire Hortense	Professeur	En poste
4.	MBOLO Marie	Professeur	En poste
5.	MOSSEBO Dominique Claude	Professeur	En poste
6.	NDONGO BEKOLO	Professeur	En poste
7.	ZAPFACK Louis	Professeur	En poste
8.	ANGONI Hyacinthe	Maître de Conférences	En poste
9.	DJEUANI Astride Carole	Maître de Conférences	En poste
10.	MAHBOU SOMO TOUKAM. Gabriel	Maître de Conférences	En poste
11.	MALA Armand William	Maître de Conférences	En poste
12.	NGALLE Hermine BILLE	Maître de Conférences	En poste
13.	NGONKEU MAGAPTCHE Eddy L.	Maître de Conférences	<i>CT / MINRESI</i>
14.	TONFACK Libert Brice	Maître de Conférences	En poste
15.	TSOATA Esaïe	Maître de Conférences	En poste
16.	ONANA JEAN MICHEL	Maître de Conférences	En poste
17.	DIDA LONTSI Sylvere Landry	Chargé de Cours	En poste
18.	GONMADGE CHRISTELLE	Chargée de Cours	En poste
19.	MAFFO MAFFO Nicole Liliane	Chargé de Cours	En poste
20.	MANGA NDJAGA JUDE	Chargé de Cours	En poste
21.	NNANGA MEBENGA Ruth Laure	Chargé de Cours	En poste
22.	NOUKEU KOUAKAM Armelle	Chargé de Cours	En poste
23.	NSOM ZAMBO EPSE PIAL ANNIE CLAUDE	Chargé de Cours	<i>En détachement/UNESCO MALI</i>
24.	GODSWILL NTSOMBOH	Chargé de Cours	En poste
25.	KABELONG BANAHO Louis-	Chargé de Cours	En poste
26.	KONO Léon Dieudonné	Chargé de Cours	En poste
27.	LIBALAH Moses BAKONCK	Chargé de Cours	En poste
28.	LIKENG-LI-NGUE Benoit C	Chargé de Cours	En poste
29.	TAEDOUNG Evariste Hermann	Chargé de Cours	En poste
30.	TEMEGNE NONO Carine	Chargé de Cours	En poste
31.	BOLIE Hubert	Assistant	En poste
32.	MACHE NKOUANDEU Pasma	Assistante	En poste
33.	MAFFO FOKOU Adèle	Assistante	En poste

34.	METSEBING Blondo-Pascal	Assistant	En poste
35.	NTONMEN YPNKEU Amandine	Assistante	En poste
36.	ONANA EBODE Clotaire	Assistant	En poste

4- DÉPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE (CI) (28)

1.	GHOGOMU Paul MINGO	Professeur	<i>Ministre Chargé de Mission PR</i>
2.	NANSEU NJIKI Charles Péguy	Professeur	En poste
3.	NDIFON Peter TEKE	Professeur	<i>CT MINRESI</i>
4.	NENWA Justin	Professeur	En poste
5.	NGOMO Horace MANGA	Professeur	<i>Vice Chancellor/UB</i>
6.	NJOYA Dayirou	Professeur	En poste
7.	ACAYANKA Elie	Maître de Conférences	En poste
8.	EMADAK Alphonse	Maître de Conférences	En poste
9.	KAMGANG YOUBI Georges	Maître de Conférences	En poste
10.	KEMMEGNE MBOUGUEM Jean C.	Maître de Conférences	En poste
11.	KENNE DEDZO GUSTAVE	Maître de Conférences	En poste
12.	MBEY Jean Aime	Maître de Conférences	En poste
13.	NDI NSAMI Julius	Maître de Conférences	<i>Chef de Département</i>
14.	NEBAH Née NDOSIRI Bridget NDOYE	Maître de Conférences	<i>Sénatrice/SENAT</i>
15.	NYAMEN Linda Dyorisse	Maître de Conférences	En poste
16.	PABOUDAM GBAMBIE AWAWOU	Maître de Conférences	En poste
17.	TCHAKOUTE KOUAMO Hervé	Maître de Conférences	En poste
18.	BELIBI BELIBI Placide Désiré	Maître de Conférences	<i>Chef Service/ ENS Bertoua</i>
19.	CHEUMANI YONA Arnaud M.	Maître de Conférences	En poste
20.	KOUOTOU DAOUDA	Maître de Conférences	En poste

21.	MAKON Thomas Beauregard	Chargé de Cours	En poste
22.	NCHIMI NONO KATIA	Chargée de Cours	En poste
23.	NJANKWA NJABONG N. Eric	Chargé de Cours	En poste
24.	PATOUOSSA ISSOFA	Chargé de Cours	En poste
25.	SIEWE Jean Mermoz	Chargé de Cours	En Poste
26.	BOYOM TATCHEMO Franck W.	Assistant	En Poste
27.	DANTIO NGUELA Christian Brice	Assistant	En poste
28.	LEKENE NGOUATEU Reine	Assistant	En poste

5- DÉPARTEMENT DE CHIMIE ORGANIQUE (CO) (35)

1.	Alex de Théodore ATCHADE	Professeur	<i>DEPE/Univ. Bertoua</i>
2.	DONGO Etienne	Professeur	<i>Vice-Doyen/FSE/UYI</i>
3.	NGOUELA Silvère Augustin	Professeur	<i>Chef de Département UDS</i>
4.	PEGNYEMB Dieudonné Emmanuel	Professeur	<i>Recteur UBertoua/ Chef de Département</i>

5.	MBAZOA née DJAMA Céline	Professeur	En poste
6.	MKOUNGA Pierre	Professeur	En poste
7.	AMBASSA Pantaléon	Maître de Conférences	En poste
8.	EYONG Kenneth OBEN	Maître de Conférences	En poste
9.	FOTSO WABO Ghislain	Maître de Conférences	En poste
10.	KAMTO Eutrophe Le Doux	Maître de Conférences	En poste
11.	KENMOGNE Marguerite	Maître de Conférences	En poste
12.	KEUMEDJIO Félix	Maître de Conférences	En poste
13.	KOUAM Jacques	Maître de Conférences	En poste
14.	MVOT AKAK CARINE	Maître de Conférences	En poste
15.	NGOMO Orléans	Maître de conférences	En poste
16.	NGO MBING Joséphine	Maître de Conférences	<i>Chef de Cellule MINRESI</i>
17.	NGONO BIKOBO Dominique Serge	Maître de Conférences	<i>C.E.A/ MINESUP</i>
18.	NOTE LOUGBOT Olivier Placide	Maître de Conférences	<i>DAAC/Uté Bertoua</i>
19.	NOUNGOUE TCHAMO Diderot	Maître de Conférences	En poste
20.	TABOPDA KUATE Turibio	Maître de Conférences	En poste
21.	TAGATSING FOTSING Maurice	Maître de Conférences	En poste
22.	YANKEP Emmanuel	Maître de Conférences	En poste
23.	ZONDEGOUNBA Ernestine	Maître de Conférences	En poste

24	MESSI Angélique Nicolas	Chargé de Cours	En poste
25	NGNINTEDO Dominique	Chargé de Cours	En poste
26	NONO NONO Éric Carly	Chargé de Cours	En poste
27	OUAHOUE WACHE Blandine M.	Chargée de Cours	En poste
28	OUETE NANTCHOUANG Judith Laure	Chargée de Cours	En poste
29	SIELINOU TEDJON Valérie	Chargé de Cours	En poste
30	TCHAMGOUE Joseph	Chargé de Cours	En poste
31	TSAFFACK Maurice	Chargé de Cours	En poste
32	TSAMO TONTSA Armelle	Chargé de Cours	En poste
33	TSEMEUGNE Joseph	Chargé de Cours	En poste

34	NDOGO ETEME Olivier	Assistant	En poste
35	NGUEMDJO CHIMEZE Valery Wilfried	Assistant	En poste

6- DÉPARTEMENT D'INFORMATIQUE (IN) (22)

1.	ATSA ETOUNDI Roger	Professeur	<i>Chef de Division MINESUP</i>
2.	FOUDA NDJODO Marcel Laurent	Professeur	<i>Inspecteur Général/ MINESUP</i>
3.	NDOUNDAM René	Maître de Conférences	En poste
4.	TSOPZE Norbert	Maître de Conférences	En poste
5.	ABESOLO ALO'O Gislain	Chargé de Cours	<i>Chef de Cellule MINFOPRA</i>
6.	AMINOUE HALIDOU	Chargé de Cours	<i>Chef de Département</i>
7.	DJAM Xaviera YOUH - KIMBI	Chargé de Cours	En Poste

8.	DOMGA KOMGUEM Rodrigue	Chargé de Cours	En poste
9.	EBELE Serge Alain	Chargé de Cours	En poste
10.	HAMZA Adamou	Chargé de Cours	En poste
11.	JIOMEKONG AZANZI Fidel	Chargé de Cours	En poste
12.	KOUOKAM KOUOKAM E. A.	Chargé de Cours	En poste
13.	MELATAGIA YONTA Paulin	Chargé de Cours	En poste
14.	MESSI NGUELE Thomas	Chargé de Cours	En poste
15.	MONTHE DJIADEU Valery M.	Chargé de Cours	En poste
16.	NZEKON NZEKO'O ARMEL JACQUES	Chargé de Cours	En poste
17.	OLLE OLLE Daniel Claude Georges Delort	Chargé de Cours	<i>Sous-Directeur ENSET Ebolowa</i>
18.	TAPAMO Hyppolite	Chargé de Cours	En poste

19	BAYEM Jacques Narcisse	Assistant	En poste
20	EKODECK Stéphane Gaël Raymond	Assistant	En poste
21	MAKEMBE. S . Oswald	Assistant	<i>Directeur CUTI</i>
22	NKONDOCK. MI. BAHANACK.N.	Assistant	En poste

7- DÉPARTEMENT DE MATHÉMATIQUES (MA) (33)

1.	AYISSI Raoult Domingo	Professeur	<i>Chef de Département</i>
2.	KIANPI Maurice	Maître de Conférences	En poste
3.	MBANG Joseph	Maître de Conférences	En poste
4.	MBEHOU Mohamed	Maître de Conférences	En poste
5.	MBELE BIDIMA Martin Ledoux	Maître de Conférences	En poste
6.	NOUNDJEU Pierre	Maître de Conférences	<i>Chef Service des Programmes & Diplômes/FS/UYI</i>
7.	TAKAM SOH Patrice	Maître de Conférences	En poste
8.	TCHAPNDA NJABO Sophonie B.	Maître de Conférences	<i>Directeur/AIMS Rwanda</i>
9.	TCHOUNDJA Edgar Landry	Maître de Conférences	En poste
10	AGHOUKENG JIOFACK Jean Gérard	Chargé de Cours	<i>Chef Cellule MINEPAT</i>
11	BOGSO ANTOINE Marie	Chargé de Cours	En poste
12	CHENDJOU Gilbert	Chargé de Cours	En poste
13	DJIADEU NGAHA Michel	Chargé de Cours	En poste
14	DOUANLA YONTA Herman	Chargé de Cours	En poste
15	KIKI Maxime Armand	Chargé de Cours	En poste
16	LOUMNGAM KAMGA Victor	Chargé de Cours	En poste
17	MBAKOP Guy Merlin	Chargé de Cours	En poste
18	MBATAKOU Salomon Joseph	Chargé de Cours	En poste
19	MENGUE MENGUE David Joël	Chargé de Cours	<i>Chef Dpt /ENS Université d'Ebolowa</i>
20	MBIAKOP Hilaire George	Chargé de Cours	En poste
21	NGUEFACK Bernard	Chargé de Cours	En poste

22	NIMPA PEFOUKEU Romain	Chargée de Cours	En poste
23	OGADOA AMASSAYOGA	Chargée de Cours	En poste
24	POLA DOUNDOU Emmanuel	Chargé de Cours	<i>En stage</i>
25	TCHEUTIA Daniel Duviol	Chargé de Cours	En poste
26	TETSADJIO TCHILEPECK M. Eric.	Chargé de Cours	En poste
27	BITYE MVONDO Esther Claudine	Assistante	En poste
28	FOKAM Jean Marcel	Assistant	En poste
29	GUIDZAVAI KOUCHERE Albert	Assistant	En poste
30	MANN MANYOMBE Martin Luther	Assistant	En poste
31	MEFENZA NOUNTU Thiery	Assistant	En poste
32	NYOUMBI DLEUNA Christelle	Assistant	En poste
33	TENKEU JEUFACK Yannick Léa	Assistant	En poste

8- DÉPARTEMENT DE MICROBIOLOGIE (MIB) (24)

1.	ESSIA NGANG Jean Justin	Professeur	<i>Chef de Département</i>
2.	KOUITCHEU MABEKU Epse KOUAM Laure Brigitte	Professeure	En poste
3.	MUNE MUNE Martin Alain	Professeur	En poste
4.	NYEGUE Maximilienne Ascension	Professeur	<i>VICE-DOYEN / DSSE</i>
5.	RIWOM Sara Honorine	Professeure	En poste
6.	SADO KAMDEM Sylvain Leroy	Professeur	En poste
7.	ASSAM ASSAM Jean Paul	Maître de Conférences	<i>Doyen/FASA/Uds</i>
8.	BOUGNOM Blaise Pascal	Maître de Conférences	En poste
9.	NJIKI BIKOÏ Jacky	Maître de Conférences	En poste
10	TCHIKOUA Roger	Maître de Conférences	<i>Chef Service de la Scolarité</i>
11	EHETH Jean Samuel	Chargé de Cours	En poste
12	ESSONO Damien Marie	Chargé de Cours	En poste
13	LAMYE Glory MOH	Chargé de Cours	En poste
14	MEYIN A EBONG Solange	Chargé de Cours	En poste
15	MONI NDEDI Esther Del Florence	Chargé de Cours	<i>Cheffe de service/DAAC/UIYI</i>
16	NKOUDOU ZE Nardis	Chargé de Cours	En poste
17	NKOUÉ TONG Abraham	Chargé de Cours	En poste
18	NGOUE NAM Romial Joël	Chargé de Cours	En poste
19	NJAPNDOUNKE Bilkissou	Chargé de Cours	En poste

20	TAMATCHO KWEYANG Blandine Pulchérie	Chargé de Cours	En poste
21	TOBOLBAÏ Richard	Chargé de Cours	En poste
22	SAKE NGANE Carole Stéphanie	Chargé de Cours	En poste
23	MAYI Marie Paule Audrey	Assistante	En poste
24	ZO'O EZO'O Fabrice Télesfor	Assistant	En poste

9. DEPARTEMENT DE PYSIQUE(PHY) (45)

1.	BEN- BOLIE Germain Hubert	Professeur	En poste
2.	DJUIDJE KENMOE épouse ALOYEM	Professeur	En poste
3.	EKOBENA FOU DA Henri Paul	Professeur	<i>Vice-Recteur. Uté Ngaoundéré</i>
4.	ESSIMBI ZOBO Bernard	Professeur	En poste
5.	HONA Jacques	Professeur	En poste
6.	NANA ENGO Serge Guy	Professeur	En poste
7.	NANA NBENDJO Blaise	Professeur	En poste
8.	NDJAKA Jean Marie Bienvenu	Professeur	<i>Chef de Département</i>
9.	NJANDJOCK NOUCK Philippe	Professeur	En poste
10.	NOUAYOU Robert	Professeur	En poste
11.	SAIDOU	Professeur	<i>Chef de centre/IRGM/MINRESI</i>
12.	TABOD Charles TABOD	Professeur	<i>Doyen FSUniv/Bda</i>
13.	TCHAWOUA Clément	Professeur	En poste
14.	WOAFO Paul	Professeur	En poste
15.	ZEKENG Serge Sylvain	Professeur	En poste
16.	BIYA MOTTO Frédéric	Maître de Conférences	<i>DG/HYDRO Mekin</i>
17.	BODO Bertrand	Maître de Conférences	En poste
18.	ENYEGUE A NYAM épse BELINGA	Maître de Conférences	En poste
19.	EYEBE FOU DA Jean sire	Maître de Conférences	En poste
20.	FEWO Serge Ibraïd	Maître de Conférences	En poste
21.	MBINACK Clément	Maître de Conférences	En poste
22.	MBONO SAMBA Yves Christian U.	Maître de Conférences	En poste
23.	MELI'I Joelle Larissa	Maître de Conférences	En poste
24.	MVOGO ALAIN	Maître de Conférences	En poste
25.	NDOP Joseph	Maître de Conférences	En poste
26.	SIEWE SIEWE Martin	Maître de Conférences	En poste
27.	SIMO Elie	Maître de Conférences	En poste
28.	VONDOU Derbetini Appolinaire	Maître de Conférences	En poste
29.	WAKATA née BEYA Annie Sylvie	Maître de Conférences	<i>Directeur/ENS/UIYI</i>
30.	WOULACHE Rosalie Laure	Maître de Conférence	<i>En stage depuis février 2023</i>
31.	ABDOURAHIMI	Chargé de Cours	En poste

32.	AYISSI EYEBE Guy François Valérie	Chargé de Cours	En poste
33.	CHAMANI Roméo	Chargé de Cours	En poste
34.	DJIOTANG TCHOTCHOU Lucie Angennes	Chargée de Cours	En poste
35.	EDONGUE HERVAIS	Chargé de Cours	En poste
36.	FOUEJIO David	Chargé de Cours	<i>Chef Cell. MINADER</i>
37.	KAMENI NEMATCHOUA Modeste	Chargé de Cours	En poste
38.	LAMARA Maurice	Chargé de Cours	En poste
39.	OTTOU ABE Martin Thierry	Chargé de Cours	Directeur Unité de production des réactifs/IMPM
40.	TEYOU NGOUPO Ariel	Chargé de Cours	En poste
41.	WANDJI NYAMSI William	Chargé de Cours	En poste
42.	NGA ONGODO Dieudonné	Assistant	En poste
43.	MAYI Marie Paule Audrey	Assistante	En poste
44.	TCHODIMOU Carole	Assistant	En poste
45.	SOUFFO TAGUEU Merimé	Assistant	En poste

10- DÉPARTEMENT DE SCIENCES DE LA TERRE (ST) (42)
--

1.	BISSO Dieudonné	Professeur	<i>Chef de Département</i>
2.	EKOMANE Emile	Professeur	<i>Chef Div./Uté Ebolowa</i>
3.	GANNO Sylvestre	Professeur	En poste
4.	NDJIGUI Paul-Désiré	Professeur	<i>Chef de Département</i>
5.	NGUEUTCHOUA Gabriel	Professeur	<i>CEA/MINRESI</i>
6.	NGOS III Simon	Professeur	En poste
7.	NKOUMBOU Charles	Professeur	En poste
8.	ONANA Vincent Laurent	Professeur	<i>Chef de Département/Uté. Eb.</i>
9.	YENE ATANGANA Joseph Q.	Professeur	<i>Chef Div. /MINTP</i>
10.	TCHOUANKOUE Jean Pierre	Professeur	En poste
11.	Elisé SABABA	Maitre de Conférences	En poste
12.	EYONG John TAKEM	Maître de Conférences	En poste
13.	FUH Calistus Gentry	Maître de Conférences	<i>Sec. d'Etat/MINMIDT</i>
14.	GANNO Sylvestre	Maître de Conférences	En poste
15.	GHOGOMU Richard TANWI	Maître de Conférences	<i>Chef de Div. /Uté Bertoua</i>
16.	MBIDA YEM	Maitre de Conférences	En poste
17.	MOUNDI Amidou	Maître de Conférences	<i>CT/MINIMDT</i>
18.	NGO BIDJECK Louise Marie	Maître de Conférences	En poste
19.	NGUEUTCHOUA Gabriel	Maître de Conférences	<i>CEA/MINRESI</i>
20.	NJILAH Isaac KONFOR	Maître de Conférences	En poste
21.	NYECK Bruno	Maître de Conférences	En poste
22.	TCHAKOUNTE Jacqueline épse NUMBEM	Maître de Conférences	<i>Chef. Cell /MINRESI</i>

23.	TCHOUANKOUE Jean-Pierre	Maître de Conférences	En poste
24.	TEMGA Jean Pierre	Maître de Conférences	En poste
25.	ZO'O ZAME Philémon	Maître de Conférences	<i>DG/ART</i>
26.	ANABA ONANA Achille Basile	Chargé de Cours	En poste
27.	BEKOA Etienne	Chargé de Cours	En poste
28.	ESSONO Jean	Chargé de Cours	En poste
29.	EYONG John TAKEM	Chargé de Cours	En poste
30.	MAMDEM TAMTO Lionelle Estelle, épouse BITOM	Chargée de Cours	En poste
31.	MBESSE Cécile Olive	Chargée de Cours	En poste
32.	METANG Victor	Chargé de Cours	En poste
33.	MINYEM Dieudonné	Chargé de Cours	<i>Chef Serv./Ute Maroua</i>
34.	NGO BELNOUN Rose Noël	Chargée de Cours	En poste
35.	NOMO NEGUE Emmanuel	Chargé de Cours	En poste
36.	NTSAMA ATANGANA Jacqueline	Chargée de Cours	En poste
37.	TCHAPTCHET TCHATO De P.	Chargé de Cours	En poste
38.	TEHNA Nathanaël	Chargé de Cours	En poste
39.	FEUMBA Roger	Chargé de Cours	En poste
40.	MBANGA NYOBE Jules	Chargé de Cours	En poste
41.	KOAH NA LEBOGO Serge Parfait	Chargé de Cours	En poste
42.	NGO'O ZE ARNAUD	Chargé de Cours	En poste
43.	TENE DJOUKAM Joëlle Flore, épouse KOUANKAP NONO	Chargé de Cours	En poste

Répartition chiffrée des Enseignants de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I

NOMBRE D'ENSEIGNANTS					
DÉPARTEMENT	Professeurs	Maîtres de Conférences	Chargés de Cours	Assistants	Total
BCH	8 (01)	15 (11)	13 (03)	7 (05)	43 (20)
BPA	14 (01)	16 (09)	18 (04)	4 (02)	52 (16)
BPV	6 (01)	12 (02)	13 (07)	3 (00)	34 (10)
CI	7 (01)	15 (04)	5 (01)	1 (00)	28 (06)
CO	6 (01)	18 (04)	11 (04)	2 (00)	37 (09)
IN	2 (00)	2 (00)	14 (01)	4 (00)	22 (01)
MAT	1 (00)	8 (00)	17 (01)	7 (02)	33 (03)
MIB	2 (01)	7 (03)	8 (04)	7 (02)	24 (10)
PHY	15 (01)	15 (04)	11 (01)	2 (00)	43 (06)
ST	8 (00)	17 (03)	15 (04)	3 (01)	43 (08)
Total	69 (07)	125 (40)	125 (30)	40 (12)	359 (89)

Soit un total de **359 (89)** dont :

- Professeurs **67 (11)**
- Maîtres de Conférences **122 (41)**
- Chargés de Cours **128 (32)**
- Assistants **30 (09)**

() = Nombre de Femmes **94**

DEDICACE

Je dédie ce travail à
mon père Numbo Victor et à
ma mère Djivo Julienne,

REMERCIEMENTS

Je remercie les Professeurs NGOMO Horace MANGA et ABI Charles FON mes directeurs de thèse pour leur suivi attentif, leurs réflexions pertinentes et leurs rigueurs dans ce travail. Qu'ils trouvent ici ma profonde gratitude pour l'intérêt et l'attention qu'ils ont porté à ce travail.

Je suis très reconnaissant au Professeur SARY Awad pour avoir accepté de m'accueillir dans son laboratoire de Système Energétique et Environnement à « l'Institut de Mines Transatlantique de Nantes » ainsi que son assistance tout au long de ce travail.

Un merci tout particulier au Pr. NDI Julius NSAMI, Pr. BELIBI Placide BELIBI, Pr. KOUOTOU Daouda pour leur écoute ainsi que leurs conseils scientifiques.

Tous mes remerciements à l'Université de Yaoundé I, en général, à la Faculté des Sciences en particulier avec une mention spéciale à tous les enseignants qui ont contribué à ma formation académique.

Mes amis du laboratoire, DINGKA Divine, Dr ABEGA Aimé, KOUOH Sone, Dr TAGNE Guy, Dr NDJONKOU Souleyman, Dr ESSOMBA Serge, Dr ANKORO Naphtali, Dr. DAMMI Estelle, TABAKAM Martial, NDIFFO Gervais, ZING Bertrand, Dr. NDONGO Gervais, Dr. Dantio Christian, TARKWA Jean-Baptiste, SEYD Noman, ALI Reza, sans oublier mes jeunes cadets NDONGO Alain, BENEDOUE Serge, KENNAH Eugène, NGOUALEM Boris, AMOUGOU Christiane, Dr. DJOGANG Lucie, BEWA Christelle, et sans oublier des doctorants qui trouveront ici mes remerciements sincères pour leur étroite collaboration dans la réalisation de ce travail et surtout pour l'ambiance qui a régné entre nous durant ces années de travaux de thèse.

Merci à ma famille qui m'a encouragé durant ces années de travail. En particulier, à mon épouse ZENGOUE Marie-Claude ME KOMBO, mes frères et sœurs TIENCE Marianne, WOUFO Bernard, FRAFAK Severain, KOUAMO Jeau Beaudelaire, NOUMBO Paul Vidal et à tous les enfants du feu papa ETSIAZE Albert.

Je remercie toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse et que j'ai omises de citer.

SOMMAIRE

LISTE DES ENSEIGNANTS	ii
DEDICACE.....	xiii
REMERCIEMENTS	xiv
ABREVIATIONS ET SYMBOLES	iv
LISTE DES FIGURES.....	vi
LISTE DES TABLEAUX.....	x
RESUME.....	xii
ABSTRACT	xiii
INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I : REVUE DE LA LITTERATURE	5
I.1. Les zéolithes	5
I.1.1. Introduction.....	5
I.1.2. Structure et nomenclature des zéolithes.....	5
I.1.3. Structure des pores zéolithiques.....	7
I.1.4. Description des zéolithes Y et A.....	8
I.1.5. Propriétés des zéolithes.....	9
I.1.6. Synthèse des zéolithes.....	10
I.1.7. Application des zéolithes	15
I.2. Généralités sur l'adsorption.....	17
I.2.1. Définition générale de l'adsorption et son approche qualitative	17
I.2.2. L'adsorbant : Structure poreuse et surface spécifique.	18
I.2.3. Description du mécanisme d'adsorption	20
I.2.4. Paramètres affectant l'adsorption	21
I.2.5. Principaux adsorbants industriels	22
I.2.6. Adsorption : approche quantitative.....	22
I.2.7. Isotherme d'adsorption	23
I.2.8. Cinétique d'adsorption.....	27
I.2.9. Validité de l'isotherme et du modèle cinétique	28
I.3. Généralités sur le cuivre	29
I.3.1. Impact du cuivre sur la santé	29
I.3.2. Impact du cuivre sur l'environnement	30
I.4. Catalyse	31
I.4.1. Mécanisme	31

I.4.2. Catalyse et énergie de réaction	32
I.5. Transestérification de l'huile végétale.....	34
I.5.1. Catalyse de la réaction de transestérification.....	35
I.5.2. Paramètres influençant la transestérification du triglycéride.....	38
I.6. Pyrolyse ou craquage thermique des matières plastiques.....	39
I.6.1. Définition	39
I.6.2. Pyrolyse catalytique des matières plastiques	40
I.7. Généralités sur la méthode des plans d'expériences	44
I.7.1. Fondamentaux des plans d'expériences.....	44
I.7.2. Terminologie utilisée dans la méthode des plans d'expériences	44
I.7.3. Plan de Box-Behnken	46
I.7.4. Analyse de la variance	47
I.7.5. Validation du modèle	50
Chapitre II : MATERIEL ET METHODES.....	52
II.1. Réactifs chimiques	52
II.2. Collecte et purification de l'argile.....	52
II.3. Synthèse des zéolithes	53
II.3.1. Metakaolinisation du kaolin	53
II.3.2. Déalumination du kaolin	54
II.3.3. Synthèse de la zéolithe de type L, A	54
II.3.4. Synthèse de la zéolithe de type Y	55
II.4. Caractérisation des matériaux préparés.....	56
II.4.1. Diffractométrie aux rayons x.....	56
II.4.2. Microscopie à balayage électronique	58
II.4.3. Réflectance Totale Atténuée (ATR).....	59
II.4.4. Spectroscopie de fluorescence des rayons X.....	60
II.4.5. Chromatographie en phase gazeuse couplée au spectrophotomètre de masse (GC-MS).....	61
II.4.6. Adsorption des gaz	63
II.4.7. Détermination du pH du point zéro charge	65
II.5. Applications	65
II.5.1. Adsorption des ions cuivre	65
II.5.2. Optimisation de la transestérification catalytique de l'huile friture usagée	69
II.5.3. Pyrolyse catalytique du polyéthylène	78
Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	81

III.1. Caractéristiques des matériaux	81
III.1.1. Argile.....	81
III.1.2. Metakaolin.....	86
III.1.3. Metakaolin déaluminé	90
III.1.4. Zéolithe L,A	93
III.1.5. Zéolithes de type Y	99
III.1.6. Influence du temps de cristallisation sur la synthèse d'une zéolithe de type Y	105
III.2. Résultats de l'adsorption des ions cuivre.....	111
III.2.1. Influence du temps de contact.....	111
III.2.2. Influence du pH initial.....	112
III.2.3. Influence de la masse initiale	113
III.2.4. Influence de la température	114
III.2.5. Influence de la concentration initiale	115
III.2.6. Cinétique de l'adsorption des ions cuivre par le kaolin, la zéolithe L,A et la zéolithe de type Y.....	116
III.2.7. Isotherme d'adsorption des ions cuivre par le kaolin, la zéolithe L,A et la zéolithe de type Y.....	120
III.2.8. Etude thermodynamique de l'adsorption des ions cuivre par le kaolin, la zéolithe L,A et la zéolithe de type Y	123
III.3. Transestérification catalytique de l'huile de friture usée par les catalyseurs hétérogènes	126
III.3.1. Caractérisation de l'huile de friture usée.....	126
III.3.2. Optimisation de la transestérification de l'huile végétale par la zéolithe NaY128	
III.3.3. Optimisation de la transestérification de l'huile végétale par la zéolithe L,A	141
III.4. Pyrolyse catalytique du polyéthylène	152
III.4.1. Rendement de pyrolyse	152
III.4.2. Distribution de la chaîne de carbone	153
III.4.3. Distribution des produits branchés et aromatiques	155
III.4.4. Composition en diesel, gasoil et autres groupes d'hydrocarbure.....	156
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	159
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	162
ANNEXES	182
LISTE DES PUBLICATIONS.....	189

ABREVIATIONS ET SYMBOLES

HYSACAM	: Hygiène et Salubrité du Cameroun
LTA	: Lint A
L	: Laumontite
ANOVA	: Analyse de la variance
DRX	: Diffractométrie des rayons X
IR	: Infra rouge
ATER	: Reflectance Totale Atténuée
EDX	: Electron dispersive à rayon X
Akil	: Argile provenant d'Akilbenza
GC-MS	: Chromatographie en phase gazeuse Couplée au spectre de masse
MET-DEA	: Metakaolin Déaluminée
PE	: Polyéthylène
ΔH	: Enthalpie
ΔS	: Entropie
ΔG	: Enthalpie libre
pH	: Potentiel d'hydrogène
Met-Akil	: Metakaolin
°C	: Degré Celsius
°K	: Degré Kelvin
IRTF	: Infra rouge à Transformée de Fourier
MCM-41	: Meta Compound Material numéro 41
Fau	: Faujasite
Mor	: Modernite
SOD	: Sodalite
PE	: Polyéthylène
UIPAC	: Union International de la Chimie Pure Appliquée
OMS	: Organisation Mondiale de la Santé
ES	: Enzyme
MPE	: Méthode des Plans d'Expérience
BET	: Bruneauer Emmet Teller
R ²	: Coefficient de corrélation
MEB	: Microscope à Balayage Electronique

pHPZC	: pH du point zéro charge
T	: Taux d'avancement
AIZ	: Association Internationale sur les Zéolithes
PBB	: Plan de Box Behnken
IA	: Indice d'acidité
SS	: Ecart résiduel
SE	: Erreur résiduel
F-value	: Facteur de Fick
P-Value	: Probabilité

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Structure unitaire des zéolithes.....	6
Figure 2: Unités de construction secondaire des zéolithes.....	6
Figure 3: Structure d'une zéolithe de type A	8
Figure 4: Structure d'une faujassite	9
Figure 5: Structure de la kaolinite	12
Figure 6: Sites de Bronsted dans une zéolithe.....	16
Figure 7: Classification des pores proposée	19
Figure 8: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant	20
Figure 9: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un adsorbant: 1 – diffusion externe ; 2 – diffusion interne (dans les pores) ; 3 – diffusion de surface	21
Figure 10: Classification des isothermes d'adsorption.	24
Figure 11: Illustration sur le plan énergétique d'une réaction catalytique.....	31
Figure 12: Illustration de la catalyse hétérogène.....	33
Figure 13: Illustration de la catalyse enzymatique.....	34
Figure 14: Réaction de la transestérification catalytique de l'huile végétale.	34
Figure 15: Mécanisme du craquage thermique des matières plastiques	40
Figure 16: Mécanisme réactionnel de la pyrolyse catalytique des matières plastiques	41
Figure 17: Cube définissant la zone expérimentale du PBB.....	47
Figure 18 : Différents écarts.....	48
Figure 19: Localisation du site de prélèvement de l'argile Akil.	53
Figure 20: Orientation des faisceaux de rayon X dans une structure cristalline	57
Figure 21: Vue du dispositif d'analyse de DRX	57
Figure 22: Principe de réflexion totale atténuée.....	59
Figure 23: Cristal multi-réflexion atténuées.....	60
Figure 24: Schéma de principe de la fluorescence X.	61
Figure 25: Schéma de principe de la chromatographie en phase gazeuse couplée au spectre de masse	62
Figure 26: Dispositif expérimental de la réaction de transestérification.....	73
Figure 27: Dispositif de décantation	73
Figure 28: Dispositif expérimental de détermination de l'indice d'acidité.....	76
Figure 29: Viscosimètre rotatif.	78
Figure 30: Dispositif expérimental de pyrolyse	79

Figure 31: Diffractogramme des rayons X de Akil.....	81
Figure 32: FTTIR-ATR de Akil.....	82
Figure 33: Micrographe de Akil.....	83
Figure 34: EDX de Akil pris à deux endroits différents	83
Figure 35: Points de charge nulle de l'argile d'Akilbenza	84
Figure 36: Isotherme d'adsorption du diazote sur l'argile	85
Figure 37: Distribution du diamètre des pores sur l'argile.....	85
Figure 38: Diffractogramme des rayons X de la kaolinite et de la metakaolinite.....	86
Figure 39: FTTIR-ATR du kaolin et du métakaolin.	87
Figure 40: Point de charge nulle de Met-Akil.....	88
Figure 41: Isotherme d'adsorption du diazote sur le metakaolin.	89
Figure 42: Distribution du diamètre des pores sur le metakaolin par BJH.	89
Figure 43: Diffractogramme des rayons X du Metakaolin dealumine et du metakaolin.	90
Figure 44: Isotherme d'adsorption du diazote sur le metakaolin déaluminé.	92
Figure 45: Distribution du diamètre des pores sur le metakaolin déaluminé.....	92
Figure 46: Point de charge nulle du metakaolin dealuminé.....	92
Figure 47: Diffractogramme des rayons X de la zéolithe L,A	93
Figure 48: FTTIR-ATR de la zeolithe L,A	96
Figure 49: Micrographe (a) et EDX (b) de la zéolithe L,A.....	96
Figure 50: Isotherme d'adsorption du diazote sur la zéolithe L,A.....	98
Figure 51: Distribution des pores sur la zéolithe L,A.	98
Figure 52: Point de charge nulle de la zéolithe L,A.....	98
Figure 53: Diffractogramme des rayons X de la zéolithe de type Y synthétisée à partir du kaolin issu d'Akilbenza.	99
Figure 54: FTTIR-ATR la zéolithe de type Y.....	101
Figure 55: Micrographe de la zéolithe Y synthétisée.....	101
Figure 56: EDX de la zéolithe Y.....	102
Figure 57: Isotherme d'adsorption du diazote sur la zéolithe Y.	104
Figure 58: Distribution des pores de la zéolithe Y.....	104
Figure 59: Point de charge de nul la zéolithe NaY	105
Figure 60: Diffractogramme des rayons X des zéolithes NaY obtenues durant 1, 2,3 et 4 jours de cristallisation.....	106
Figure 61: FTTIR-ATR des zéolithes synthétisées durant 1, 2, 3 et 4 jours de cristallisation.	107

Figure 62: Micrographes des zéolithes obtenues à 1, 2, 3 et 4j de cristallisation.	109
Figure 63: EDX des zéolithes Y obtenues 1, 2, 3 et 4 jours de cristallisation.	110
Figure 64: Influence du temps de contact.	112
Figure 65: Influence du pH initial.	113
Figure 66 : Influence de la masse initiale.....	114
Figure 67: Effet de la temperature initiale sur l'adsorption des ions cuivre par le kaolin, la zéolithe NaY et la zéolithe L,A	115
Figure 68: Influence de la concentration initiale en ions cuivre sur son adsorption par le kaolin, la zéolithe L, A et la zéolithe de type Y.	116
Figure 69: Modélisation cinétique de l'adsorption des ions cuivre sur le kaolin, la zéolithe L,A et la zéolithe Y	118
Figure 70: Isotherme d'adsorption des ions cuivre sur chaque adsorbant.	123
Figure 71: Tracé de $\ln K$ vs $1/T$ des ions cuivre adsorbés par Akil, L,A and Na-Y	125
Figure 72: Spectre IR de l'huile de friture usée	127
Figure 73: Résidu obtenu du modèle selon le niveau d'expérience avec la zéolithe NaY.....	129
Figure 74: Diagramme de corrélation entre les valeurs prédites et celles expérimentales.....	130
Figure 75: Graphe de probabilité normale (%) en fonction des résidus pour le taux d'avancement de la réaction pour la zeolithe NaY.	132
Figure 76: Courbe de contour, surface de réponse : Effet de la masse de la zéolithe Y et du temps de réaction sur le taux d'avancement.....	133
Figure 77: Paramètres optimum de la réaction de transestérification de l'huile de palme raffinée usagée par la zéolithe NaY.	134
Figure 78: Mesure de l'activité catalytique de la zéolithe NaY sur la réaction de transestérification de l'huile de palme raffinée usagée.	135
Figure 79: Chromatogramme du glycérol commercial	137
Figure 80: Spectre de masse du glycérol commercial à temps de rétention 6 min	137
Figure 81: chromatogramme du niveau d'expérience N°1	138
Figure 82: Spectre de masse de l'échantillon de glycérol N°1 à temps de rétention 6min....	138
Figure 83: Chromatogramme de l'échantillon de glycérol N°2 à temps de rétention 5,4min	138
Figure 84: Spectre de masse de l'échantillon du glycérol N°2 à temps de rétention 5,4min.	139
Figure 85: Résidu obtenu du modèle selon le niveau d'expérience avec la zéolithe L,A.....	142
Figure 86: Diagramme de corrélation entre les valeurs prédites et celles expérimentales.....	143
Figure 87: Graphe de probabilité normale (%) en fonction des résidus pour le taux d'avancement de la réaction.	145

Figure 88: Courbe de contour, surface de réponse : Effet de la masse du catalyseur et du temps de réaction sur le taux d'avancement pour la zéolithe NaY.	146
Figure 89: Paramètres optimum de la réaction de transestérification de l'huile de palme raffinée usagée par la zéolithe L,A.....	147
Figure 90: Mesure de l'activité catalytique de la zéolithe NaY sur la réaction de transestérification de l'huile de palme usagée avec la zéolithe L,A	148
Figure 91: Chromatogrammes et spectre de masse du glycérol obtenu à partir de la zéolithe L,A	149
Figure 92: Spectres de masse du glycérol obtenu avec la zéolithe L,A à de rétention 5 min et 5,5 min.....	150
Figure 93: Différentes chaînes de distribution de carbone de chaque catalyseur.	155
Figure 94: Produits branchés et aromatiques obtenus de la catalyse pyrolytique avec Akil, L,A and Na-Y zeolite.....	156

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I: Propriétés physico-chimiques des zéolithes.....	9
Tableau II: Propriétés physico-chimiques de 4 types de zéolithes.....	10
Tableau III : Comparaison entre physisorption et chimisorption.....	18
Tableau IV: Répartition des pores d'un adsorbant.....	19
Tableau VI: Exemple de catalyseurs solides acide/ basique.	37
Tableau VII: Exemple de domaine expérimental.....	45
Tableau VIII: Exemple de plan d'expérience	46
Tableau IX : Analyse ANOVA sur l'ajustement du modèle.....	49
Tableau X: Réactifs chimiques utilisés	52
Tableau XI: Paramètres expérimentaux utilisés pour les expériences d'adsorption.....	66
Tableau XII: Modèles d'isothermes utilisés dans le présent travail.....	67
Tableau XIII: Modèles cinétiques utilisés dans le présent travail.....	67
Tableau XIV : Domaine expérimental pour la zéolithe L,A	70
Tableau XV: Domaine expérimental pour la zéolithe NaY	70
Tableau XVI: Plan d'expériences et conditions expérimentales pour les zéolithe L,A et NaY	71
Tableau XVII: Paramètres d'usage du GC-MS.....	80
Tableau XVIII: Composition chimique de l'échantillon d'Akil.	82
Tableau XIX: Propriétés texturales de Akil	85
Tableau XX: Composition chimique du métakaolin.....	87
Tableau XXI: Propriétés texturales du metakaolin et du kaolin.	88
Tableau XXII: Composition chimique du kaolin et du metakaolin dealuminé.....	91
Tableau XXIII: Propriétés texturales du métakaolin dealuminé (METDEA).....	93
Tableau XXIV: Comparaison des pics de la phase cristalline synthétisée et ceux des zéolithes Let A standard.....	94
Tableau XXV: Composition chimique de la zeolithe L,A.	95
Tableau XXVI: Propriétés texturales de L,A	99
Tableau XXVII: Composition chimique de la zéolithe de type Y.	100
Tableau XXVIII: Propriétés texturales de la zéolithe NaY.....	103
Tableau XXIX: Composition chimique des zéolithes Y aux temps de cristallisation 1, 2, 3 et 4 jour.....	108
Tableau XXX: Constantes des modèles cinétiques pour chaque adsorbant.....	119

Tableau XXXI: Constantes des isothermes calculées pour l'adsorption des ions cuivre par chaque adsorbant.	122
Tableau XXXII: Valeurs de ΔH° , ΔS° et ΔG° pour l'adsorption des ions cuivre sur les adsorbants Akil, Met-Akil, Met-Dea, L,A et Na-Y	125
Tableau XXXIII: Composition chimique de l'huile de friture usée.....	127
Tableau XXXIV: Valeurs expérimentales et prédites.....	128
Tableau XXXV: Résultats de l'analyse de la variance	131
Tableau XXXVI: Paramètres optimums et réponse.....	134
Tableau XXXVII: Valeurs de densités et viscosité obtenus avec la zeolithe NaY.....	140
Tableau XXXVIII: Propriétés du biodiesel obtenues avec la zeolithe NaY	141
Tableau XXXIX: Valeurs expérimentales et prédites.....	142
Tableau XL: Résultats de l'analyse de la variance pour la zéolithe L,A.....	144
Tableau XLI: Paramètres optimums et réponse	147
Tableau XLII: Valeurs de densités et viscosité obtenus avec la zeolithe L,A	151
Tableau XLIII: Propriétés du biodiesel obtenues avec la zeolithe L,A	152
Tableau XLIV: Rendement de la pyrolyse catalytique et thermique du PE	153
Tableau XLV: Groupe d'hydrocarbures obtenus de la dégradation catalytique du PE.....	158

RESUME

Dans cette étude l'argile provenant de la zone d'Akilbenza a été utilisée pour faire la synthèse des zéolithes. A cet effet, la DRX, la fluorescence X, l'IR, la SEM, l'EDX et BET sont les techniques d'analyse qui ont été utilisées pour faire la caractérisation de ces matériaux obtenus. Le pouvoir adsorbant et catalytique de ces zéolithes ainsi que les produits obtenus du processus de synthèse de ceux-ci ont été testés. La zéolithe Y obtenue après 4 jours de cristallisation est semblable à celle standard. Elle se caractérise par un rapport Si/Al de 2,47, une surface spécifique de 149 m²/g, un diamètre moyen des pores de 20.207 nm et un volume poreux de 0.0525 cm³. Le temps de cristallisation joue un rôle prépondérant sur la croissance de ce cristal. La seconde zéolithe obtenue est un mélange de deux phases cristallines ; la zéolithe de type A et l'autre de type L. Elle a un rapport Si/Al de 1.4, une surface spécifique de 25.02 m²/g, le diamètre moyen des pores de 12,55 nm et un volume cumulatif des pores de 0.074 cm³/g. La masse de l'adsorbant, la température, le pH et le temps de réaction sont des facteurs qui influencent considérablement l'adsorption des ions cuivre sur ces matériaux. L'étude thermodynamique montre que ces réactions sont endothermiques et l'état de désordre impliqué favorise l'adsorption des ions cuivre sur ces matériaux. Les quantités maximales adsorbées sont 76.21, 110.33, and 205.65 mg/g pour le kaolin, la zéolithe L,A et la zéolithe Y respectivement. L'optimisation de la transestérification de l'huile de friture usée par les zeolithes L,A et NaY à travers le modèle expérimental de Box-Behnken à trois facteurs a permis après une analyse statistique positive de déterminer aux conditions optimales les taux d'avancement suivants après vérification : de 83,23 et 87,57% pour L,A et NaY respectivement. L'étude de l'activation du catalyseur montre que ces matériaux peuvent être utilisés sur 3 à 4 cycles de réaction. La dégradation thermique du polyéthylène a donné exclusivement le wax alors que l'usage des catalyseurs L,A, Na-Y a donné des produits liquide qui vont de 79,1 à 94,7% . La distribution des chaînes de carbone se situe exclusivement dans l'intervalle de C₆-C₂₄ avec un faible dépôt de carbone. Les zéolithes L,A et NaY ont données de meilleurs rendement en gasoil (89,01 et 77,4% respectivement). Par contre, le produit obtenu avec NaY est plus riche en diesel (51,34%).

Mots clés : kaolin, zéolithes, adsorption, transestérification, pyrolyse, biodiesel.

ABSTRACT

In this work, the synthesis of zeolites from Akilbenza clay was studied and the various products obtained in the course of synthesis process were analyzed by using XRD, X-ray fluorescence, BET, EDX and ATR-FTIR. All the products obtained were then tested for the adsorption of copper (II) ions in aqueous solution, heterogeneous catalysis of the transesterification of waste cooking oil and pyrolysis of polyethylene. The Y zeolite obtained after four days of crystallization match with its standard one and it was found to have a specific surface area of $149 \text{ m}^2/\text{g}$, an average pore diameter of 10.2074 nm , a pore volume of 0.0525 cm^3 and a Si/Al ratio of 2.47. This crystal growth increased with the time of crystallization. The second zeolite obtained is a mixture of zeolites L and A. This zeolite has a specific surface area of $25.02 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, an average pore diameter of 12.55 nm , a pore volume of $0.074 \text{ m}^2/\text{g}$ and a Si/Al ratio of 1.4. The weight of the catalyst, temperature, pH and reaction time were the factors which played a very important role on the adsorption of copper (II) ions on those adsorbents. Thermodynamic studies of the adsorption of copper (II) ions in aqueous solution showed an endothermic reaction and the disorder involved facilitated the adsorption of these ions on those materials. The maximum quantities adsorbed were 76.21, 110.33 and 205.65 mg/g for kaolin, L,A zeolite and Y zeolite, respectively. The Box-Behnken experimental design was applied to optimize the transesterification of waste cooking oil in excess of methanol by L,A and Y zeolites. The optimal conversion efficiency after a positive statistical analysis of the results were found to be 83.23 and 87.54% for L,A and NaY zeolites respectively. Furthermore, these catalysts could be reused at least for three and four consecutive reaction cycles. Thermal catalytic and non-catalytic degradation of polyethylene (PE) were carried out in a batch reactor. The product obtained from the non-catalytic pyrolysis of PE was exclusively wax. In catalytic degradation, L,A, NaY, Akil, were used in a ratio of 1:10. In both cases, polymer was converted to liquid products with yield from 79.1 to 94.7 % and the appearance of a low amount coke deposit. The liquid fraction derived from the catalytic pyrolysis was a mixture of $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ compounds. After analysis by GC-MS, L,A and NaY zeolites showed to have the high gasoline-like fuel which represents 89 and 77.4% respectively while the high diesel-like fuel which was obtained by NaY was 51.34%, respectively.

Keywords: kaolin, zeolite, adsorption, transesterification, pyrolysis, biodiesel.

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, le développement industriel sans cesse galopant constitue une source de production majeure des déchets. Leur présence sans traitement adéquat dans la nature est à l'origine de la dégradation du paysage ; de l'inondation ; de la pollution des eaux et sols ; de la pollution de l'air et des maladies cancérogènes. Ils constituent donc un risque majeur pour la santé humaine ou animale lorsqu'ils sont inhalés par mégarde par ceux-ci [1-3]. Les matériaux qui peuvent être utilisés à la fois comme adsorbants ou comme catalyseurs offrent d'énormes avantages pour la gestion rationnelle des déchets [4]. Dans un processus pétrochimique, ces matériaux en jouant leur rôle de catalyseur, peuvent également servir comme des pièges au dioxyde de carbone et limiter ainsi la pollution industrielle [5-7].

Les adsorbants et les matériaux catalytiques jouent un rôle très important dans les industries chimiques modernes aussi bien dans le processus pétrochimique que dans la protection de l'environnement. On découvre de nos jours, de plus en plus des matériaux qui peuvent jouer ces deux rôles. Ils sont connus comme des matériaux stables à l'impact physique et thermique, résistant aux actions du dioxyde de carbone, à l'air, aux composés azotés et à la vapeur [8, 9]. En dehors de leur fort usage dans le craquage catalytique du pétrole, ces matériaux sont aussi utilisés comme des filtres, pour l'assèchement des gaz et des liquides, la purification des gaz et des émissions des effluents industriels et l'adsorption des métaux en solution aqueuse [10]. A cet effet, les scientifiques de MOBIL synthétise en 1992 le MCM-41 qui est un matériau qui possède une grande surface spécifique, une uniformité des pores et une surface de nature acide [11]. Ils démontrent à cet effet que ce matériau peut être utilisé pour faire le contrôle des émissions de gaz et pour faire l'oxydation catalytique des composés organiques volatiles et la réduction de l'oxyde d'azote contenue dans les hydrocarbures. Plus tard, Zhao et al montrent que le MCM-41 a les mêmes propriétés que la zéolithe synthétique [12]. Wang et Arai montrent par la suite comment les zéolithes synthétiques peuvent être utilisées pour séparer le dioxyde de carbone et le dioxyde d'azote [13]. La zéolithe devient dès lors l'objet de plusieurs convoitises pour les applications industrielles. Des recherches ont tendance à montrer de nos jours que certains précurseurs qui servent à la synthèse des zéolithes peuvent jouer ce même rôle.

Les zéolithes sont des matériaux cristallins aluminosilicates microporeux qui font l'objet d'un vaste intérêt sur le plan académique, scientifique, et industriel. En effet, elles permettent de faire l'échange ionique (détergent industriel, stockage des particules radioactives, traitement des rejets liquides), la séparation (purification, séchage, protection de l'environnement), le

raffinement pétrochimique et divers applications dans les industries de chimie fine[14]. L'habilité des zéolithes d'agir comme matériau multifonctionnel dans les applications industrielles est due à leurs propriétés inhérentes telles que l'uniformité des pores, l'activité catalytique, la mobilité des cations et leurs caractères hydrophobes[14].

Les zéolithes peuvent être obtenues à l'état naturel ou synthétique. Cependant, les zéolithes naturelles contiennent des impuretés, possèdent une distribution hétérogène des pores et ont le plus souvent une faible capacité d'échange cationique [15, 16]. C'est pour cette raison que les zéolithes synthétiques ont déjà fait et continuent de faire l'objet de plusieurs investigations. Les zéolithes obtenues synthétiquement ont l'avantage d'être de meilleure qualité dues à leur pureté, à l'uniformité de la dimension de ses pores, à leurs fortes stabilités thermiques et ouvrent ainsi la voie à plusieurs applications [17-19].

La synthèse des zéolithes se déroule selon un processus de cristallisation hydrothermale ou de fusion des ions aluminium et des ions silicium dont les précurseurs sont divers. Cette synthèse se déroule le plus souvent avec des sels d'aluminates et de silicates qui sont des sels synthétiques chers [20, 21]. De plus le processus de synthèse compliqué des zéolithes à partir de ces sels conduit à un coût élevé de la zéolithe qui en est issue et limite ainsi leur commercialisation et leurs usages dans les applications industrielles.

Le contrôle de la pollution ou la catalyse utilisant les adsorbants ou les catalyseurs dépend largement de l'efficacité et du coût du matériel utilisé[20]. Afin de produire d'efficients adsorbants ou catalyseurs à faible coût, l'un des défis actuels est d'utiliser les précurseurs abondants et accessibles. Ce sont les cendres volcaniques, les coques de riz, l'argile etc. Ce sont des matériaux riches en silicium ou en aluminium indispensables pour la synthèse des zéolithes. Lors des synthèses utilisant ces précurseurs, des sels de silicate de sodium ou d'aluminate sont souvent utilisés comme renforts en ion silicium ou aluminium et par conséquent la zéolithe obtenue reste toujours chère. Les précurseurs naturels et abondants riches en silicium et en aluminium restent la seule issue véritablement bénéfique pour cette synthèse. L'argile demeure de ce fait le seul matériau qui offre l'avantage de contenir à la fois le silicium et l'aluminium qui peuvent être isolés pour la synthèse des zéolithes.

Le processus de synthèse des zéolithes ne peut être standard car le prétraitement de la matière première dans la synthèse des zéolithes s'avère d'une importance particulière. Par conséquent, les paramètres de synthèse des zéolithes comme le temps de cristallisation, le temps de réaction, la température de cristallisation et le temps de réaction obtenus par d'autres chercheurs lors de la synthèse des zéolithes à l'aide de l'argile ne peuvent être une norme ou une référence pour la synthèse de ce matériau.

Les travaux de recherche ont été développés sur les conditions de synthèse des zéolithes. Ils s'avèrent qu'elles ne sont pas les mêmes. Ainsi, le temps de cristallisation qui est de 50 min obtenu lors de la synthèse d'une zéolithe de type Y à l'aide du kaolin de Merglan en Chine en 2017 est différent de celui obtenu lors de la synthèse de cette même zéolithe avec la kaolinite issue de l'Etat d'Aerobieye au Nigéria qui est de 24h [22, 23]. Dans le même ordre d'idée un temps de cristallisation de 9h a été obtenu pour la kaolinite provenant de la zone d'Ahoko au Nigeria[24]. Ces mêmes observations sont aussi faites avec le temps de réaction et la température de cristallisation. Ces résultats indiquent une spécification des conditions de synthèse des zéolithes. Elles varient selon le lieu d'extraction de l'argile. Ceci se justifie par le fait que les sols n'ont pas la même composition chimique et la présence des impuretés comme le quartz, la muscovite et le mica dans ces matériaux qui sont thermiquement stable[25]. Le prétraitement de la matière première aurait un incident sur cette synthèse[26].

Des travaux antérieurs ont été développés dans le but de connaître la nature des argiles qui se trouvent sur le sous-sol camerounais. Ils mentionnent que ce sous-sol regorge d'énormes potentiels d'argile dont peu sont connus [27-30]. Pour celles déjà identifiées, peu ont été utilisées pour faire la synthèse des zéolithes. De plus, l'argile provenant d'Akilbenza, une localité de la région de l'Est du Cameroun n'a jamais été utilisée pour faire cette synthèse. La consommation mondiale de la zéolithe étant de 15-20% par an, il s'avère indispensable de maîtriser la technique de synthèse des zéolithes à partir de l'argile issue du sous-sol de cette zone du Cameroun afin de contribuer au développement de son essor industriel.

L'objectif général de ce travail est de faire la synthèse des zéolithes à partir d'une argile extraite à Akilbenza et de tester leurs efficacités dans l'adsorption et dans la catalyse hétérogène.

Les objectifs spécifiques de ce travail de thèse sont :

- Collecter et caractériser l'argile issue d'Akilbenza, une localité de la région de l'Est du Cameroun ;
- Faire une activation thermique et chimique de l'argile indispensables à la synthèse des zéolithes ;
- Faire la synthèse et la caractérisation des zéolithes. L'étude de l'influence du temps de cristallisation sur la synthèse de ces matériaux sera investiguée ;
- Etude de l'adsorption des ions cuivre sur les différents produits obtenus lors du processus de synthèse des différentes zéolithes ;

- Etude de l'effet catalytique des différents matériaux obtenus lors du processus de synthèse de ces zéolithes pour l'optimisation de la transesterification catalytique hétérogène de l'huile végétale et à la pyrolyse catalytique du polyéthylène (PE).

Ce travail de thèse est constitué de trois parties

Le premier chapitre est consacré à la revue de la littérature. Elle comprend une revue sur les zéolithes, leurs propriétés, leur méthode de synthèse et ses applications, des notions générales sur l'adsorption, une généralité sur le cuivre, ses usages et l'impact des ions cuivre sur la santé et sur l'environnement. En fin, quelques notions sur la catalyse, catalyse de la transestérification de l'huile de friture et la pyrolyse catalytique du polyéthylène. Quelques termes génériques relatifs au plan d'expérience y sont mentionnés.

Le second chapitre décrit la méthode de travail. Les appareils d'analyses utilisés et la méthode de synthèse des différents types de zéolithe. Il décrit le mode d'adsorption des ions cuivre par les adsorbants, la méthode utilisée pour étudier la transformation catalytique de l'huile de friture et la pyrolyse catalytique du polyéthylène.

Le troisième chapitre quant à lui, est consacré aux résultats et discussions. De manière successive, y sont présentés : les résultats de la caractérisation de l'argile, de la métakaolinite, de la metakaolinite dealuminée, des zéolithes L,A et Y. Les résultats de l'adsorption des ions cuivre sur ces matériaux sont présentés ainsi que l'étude de l'effet catalytique de ces matériaux sur l'optimisation de de transestérification de l'huile de friture et sur la pyrolyse catalytique du polyéthylène haute densité.

Chapitre I : REVUE DE LA LITTERATURE

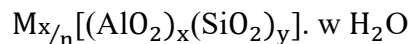
I.1. Les zéolithes

I.1.1. Introduction

La zéolite est un aluminosilicate cristallin contenant des pores et des canaux interconnectés de dimensions moléculaires. On l'utilise en industrie comme échangeur d'ions, tamis moléculaire, adsorbant et catalyseur. Elle contient généralement le silicium, l'aluminium et l'oxygène dans sa structure cristalline et les cations, l'eau et autres molécules dans ses pores[31].

Certaines apparaissent naturellement comme minerais que l'on trouve un peu partout dans le monde et sont donc intensivement exploitées. Les uns par contre sont synthétiques, et sont mis sur le marché pour des usages spécifiques et d'autres sont alors simplement produites par les chercheurs scientifiques à l'effet de comprendre leur chimie[19].

L'histoire des zéolithes commence en 1756 par le Suédois Cronsted suite à une observation de la vapeur issue du chauffage d'une pierre que l'on appelle aujourd'hui stibilite, il découvre que celle-ci perd rapidement l'eau. Il appela alors cette roche zéolite qui dérive de deux mots Grecs, 'zeo' et 'lithos' qui signifie 'bouillir' et 'pierre' car, lorsqu'elles sont chauffées, les pierres de zéolite perdent rapidement l'eau et ont donc une tendance à l'ébullition [32]. Les zéolithes sont généralement représentées par la formule suivante :



Où M représente le cation qui est le plus souvent un ion métallique du groupe I ou II, un cation métallique ou un cation organique de valence n se trouvant aux abords de la maille cristalline. Il joue le rôle de compensateur des charges négatives créées par la présence de l'aluminium dans la maille, w est le nombre de molécules d'eau et, y et x sont des nombres entiers tels que $y/x \geq 1$. L'expression qui se trouve dans les crochets représente la composition anionique de la maille cristalline. La charpente cristalline peut contenir des cages et des canaux de tailles discrètes, qui sont anormalement occupés par l'eau [33].

I.1.2. Structure et nomenclature des zéolithes

La structure unique des zéolithes leur confère un rôle important en industrie chimique. En effet, elles sont utilisées en catalyse, dans l'adsorption et comme échangeur d'ions. Cette forte utilisation est attribuée à la configuration de leur charpente et à la structure de leurs pores.

Ainsi donc, comprendre les caractéristiques structurales des zéolithes est une partie importante de la recherche sur les zéolithes.

La structure des zéolithes est généralement décrite comme un matériel tridimensionnel. Elle a un réseau atomique connectée tétraédriquement avec 4 atomes d'oxygènes. Sa composition atomique est constituée principalement du silicium (Si) et d'aluminium (Al). Cependant, on y trouve les autres métaux tels que le fer, le calcium, le chrome et le titane qui peuvent prendre la place de Si et Al [34]. La représentation typique d'une zéolithe primaire se présente comme le montre la Figure 1, ci-dessous

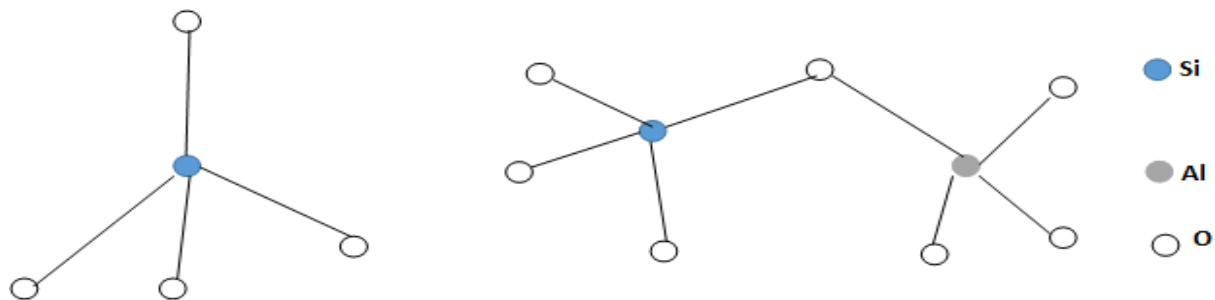


Figure 1: Structure unitaire des zéolithes.

La structure primaire des zéolithes est représentée par un tétraèdre [TO₄]. Les unités de construction secondaires peuvent contenir jusqu'à 16 tétraèdres comme le montrent quelques exemples ci-dessous (figure 2).

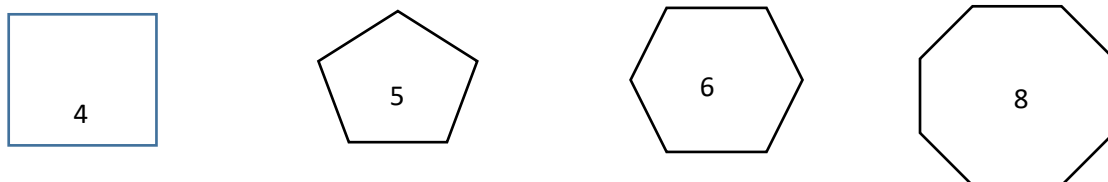


Figure 2: Unités de construction secondaire des zéolithes.

L'emplacement des cations et de l'eau se trouvant dans les cavités et les cages de la charpente cristalline ne peut être expliqué que par sa structure primaire[35]. Les molécules d'eau et les cations présents dans la charpente de la zéolithe sont fortement mobiles. Elles peuvent facilement être déshydratées à des températures comprises entre 100-500°C. La structure des zéolithes est généralement stable à des températures comprises entre 700 et 800°C [36].

La nomenclature des zéolithes a évolué depuis leur découverte. Ainsi, selon les travaux de Beck et collaborateurs, les zéolithes peuvent être désignées par des lettres arabes telles qu'A, B, X, Y et K. A ces types, on peut ajouter celles produites par les chercheurs de la société Mobil qui utilisent les lettres grecques pour les nommer comme par exemple alpha, betha, et oméga.

Les noms de ces zéolithes ont été plus tard attribués au minéral prépondérant comme la modernite, la chabasite et l'érieronite [37].

L'association internationale de la zéolithe a finalement adopté une nomenclature universelle dans laquelle la charpente du type de zéolithe est assignée à un code de 3 lettres pour décrire et définir le réseau d'angle d'atomes tétraédriquement cordonnés sans tenir compte de sa composition. Le code de 3 lettres provient généralement du nom de la source du matériau. Il existe environ 194 différents types de charpentes zéolithiques jusqu'à juillet 2010 et chacune avec son code tridimensionnel [38]. A titre d'exemple, pour une zéolithe de type A, nous avons un code de type LTA qui signifie Linde type A et lorsqu'il s'agit d'une zéolithe de type X et Y, on leur assigne un code de type FAU qui signifie zéolithe de topologie Faujasite et finalement ZSM-5 avec pour code MFI. Aujourd'hui, le nom des zéolithes suit ces conventions et est accepté par tous [39].

I.1.3. Structure des pores zéolithiques

Les propriétés d'adsorption d'une zéolithe au niveau de sa structure moléculaire dépendent de la taille et de la forme des pores présents dans sa charpente. Ainsi selon certaines caractéristiques d'adsorption, les zéolithes peuvent être classées selon la taille des pores qui est définie par le nombre d'atomes T (T= Si ou Al) présentes dans sa charpente[40]. La forme des pores des zéolithes est connue, spécialement pour les zéolithes qui sont utilisées pour la catalyse et pour le processus d'adsorption. La structure des pores zéolithiques est de quatre ordres :

- Les micropores : la section d'accès du tétraèdre est de 8 côtés. C'est le cas pour les zéolithes de type A et l'érieronites ;
- Les mésopores : la section d'accès pour celles-ci est à 10 côtés. La zéolithe la plus connue à cet effet est la ZSM-5 ;
- Les macropores : section d'accès de 12 côtés. Elles sont encore appelées zéolithe à large pore ;
- Les ultralarges pores : la section d'accès se situe au-delà de 12 côtés.

Le diamètre des pores chez les zéolithes se situe entre 0.3 et 1.5 nm. Ce diamètre d'accès des pores peut varier selon la taille et la valence des cations compensateurs de la zéolithe. A titre d'exemple, lorsque le cation compensateur est le potassium pour une zéolithe de type A, la section d'accès est approximativement de 3 Å. Par contre, lorsqu'il s'agit du sodium, la section d'accès est de 4 Å [41]. D'une manière générale, pour déterminer la dimension d'accès d'une zéolithe, on utilise le processus d'adsorption. En effet, une molécule de 6.5 à 7.4 Å ne

peut être adsorbée par une zéolithe à 8 tétraèdres mais peut l'être rapidement par une zéolithe à 12 tétraèdres [14].

I.1.4. Description des zéolithes Y et A

I.1.4.1. Zéolithe A ou LTA

La zéolithe de type A est un aluminosilicate sodique tétraédrique (Figure 3). Il présente un rapport Si/Al = 1 et appartient au système cubique [42]. La charpente de la zéolithe de type A lui offre une grande capacité d'échange cationique faisant de lui un bon matériau pour l'échange ionique. L'aluminium présent dans la zéolithe de type A est très instable et peut être déplacé par la vapeur d'eau à haute température et explique pourquoi elle est un mauvais catalyseur et est donc plus favorable à l'adsorption. La section d'accès d'une zéolithe de type A peut varier selon le type de cation qui a accès aux cages. Ainsi, nous pouvons avoir des zéolithes de section d'accès 3, 4 et 5 Å [43].

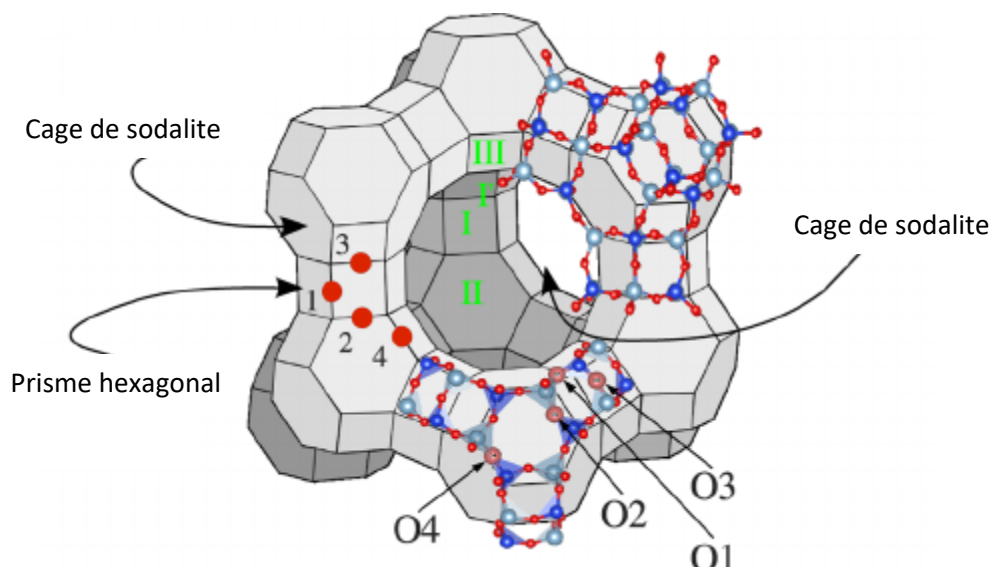


Figure 3: Structure d'une zéolithe de type A

I.1.4.2. Faujasite (Zéolithes X et Y)

La faujasite (figure 4) a une structure similaire à celle de la zéolithe de type A à la seule différence que la section d'accès à un tétraèdre a 12 côtés. Les zéolithes de type Y et X ont la même morphologie mais présentent un rapport Si/Al différent. Les zéolithes de type X ont un rapport Si/Al compris entre 1 et 1,5 et les zéolithes de type Y ont un rapport Si/Al appartenant à l'intervalle 1.5 à 5 [44]. Contrairement aux zéolithes de type A, les zéolithes de type Y ont de larges pores et un système de canal tridimensionnel qui leurs offrent la possibilité d'être stables thermiquement et par conséquent favorables à la catalyse[45].

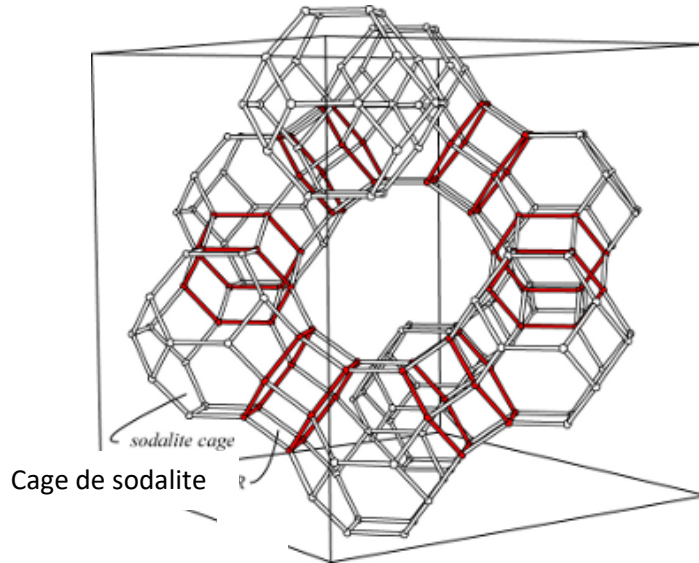


Figure 4: Structure d'une faujassite

I.1.5. Propriétés des zéolithes

Les zéolithes ont des propriétés qui dépendent des formes et des dimensions des pores du cristal. En d'autres sortes de la nature du cristal. Plusieurs de ces propriétés sont spécialement désirables pour la protection de l'environnement. A cet effet, elles sont utilisées à cause de leur forte capacité d'échange cationique, leurs fortes caractéristiques d'adsorption, leur stabilité acide et leur forte résistance à l'humidité [46-48]. Le tableau ci-dessous nous donne les propriétés physico-chimiques des zéolithes et leur intervalle de validité.

Tableau I : Propriétés physico-chimiques des zéolithes.

Propriétés	Intervalle de validité
Dimensions des pores	4-13 Å
Forme des pores	Circulaire et électrique
Dimensionnalité du système des pores	-1-D, -2-D et -3-D
Configuration des pores	Canaux, cages
propriétés de surface	Hydrophile et hydrophobe
Volume vide	> 50 %
Oxydes composant la charpente	Si, Al, P, Ga, Ge, B, Be, Zn, Ti, Fe, Co, G, U, Mg en traces

Le tableau II ci-dessous nous donne les propriétés de 4 types de zéolithes.

Tableau II: Propriétés physico-chimiques de 4 types de zéolithes

Type	Isotypes	Sections d'accès	Rapport Si/Al	Pores ou canal
LTA	Zéolithe A	8 nœuds : 0.41 nm	1	Sphère 3D, cavité de 1.14 nm
FAU	Zéolithe X	12 nœuds, 0.74 nm	1-1.5	Sphère 3D, cavité 1.18 nm
	Zéolithe Y		1.5-3	
MOR	Modernite	12 nœuds, 0.70 nm	5-20	2D droit, 0, 70 nm canal
MFI	ZSM-5	10 arrêtes 0.60 nm		3 D droits 0.60 nm canaux avec 0.90 nm de cavité d'intersection
	Silicalite		30 (ZSM-5)	

Le rapport Si/Al d'une structure zéolithique détermine l'importance des propriétés de cette zéolithe. La tendance des propriétés des zéolithes en fonction du rapport Si/Al est décrite dans le tableau III ci-dessous.

Tableau III: Tendance des propriétés physico-chimiques des zéolithes.

Type	A	X	Y	MOR	MFI	Silicate
Si/Al	1	1	2.5	5	10	∞
	← Nombre de cations →					
	← Stabilité dans les solutions acides →					
	← Force acide : proton zéolithe →					
	← Stabilité thermique →					
	← Caractère hydrophile →					
	← Affinité polaire des molécules →					
	← Affinité apolaire des molécules →					

A titre d'exemple afin de faciliter la compréhension de ce tableau, une zéolithe de type A qui a un rapport Si/Al = 1 possède un nombre élevé de cations, une force acide faible, une stabilité thermique faible, un caractère hydrophile élevé, une forte affinité polaire des molécules et une faible affinité apolaire des molécules.

I.1.6. Synthèse des zéolithes

Les essais de synthèse des zéolithes commencent dans les années 1848 avec les travaux de When Wöhler qui fait une cristallisation de l'aphophylite par chauffage dans une solution

aqueuse à 180-190°C. Les autres essais sont obtenus en 1860 et Clamerveille devient le premier à faire la synthèse des zéolithes au laboratoire par une méthode hydrothermale. Un vide s'observe alors et c'est dans les années 1940 que la synthèse des zéolithes attire une grande attention. Ainsi de nos jours plusieurs approches sont menées pour la synthèse de ce matériau qui est d'une forte utilité en industrie. La synthèse des zéolithes selon Byrapa et Yoshimura s'opère suivant 3 approches [19, 49]:

- La préparation des zéolithes moléculaire à haute pureté cristalline ;
- Processus de synthèse basé sur l'usage des autres matériaux ; matières premières naturelles ;
- La conversion de l'argile aux zéolithes.

Toutes ces méthodes font usage d'une synthèse hydrothermale.

I.1.6.1. Préparation des zéolithes moléculaires à haute pureté cristalline

Dans cette méthode, les sources principales de silice et d'aluminium sont le silicate de sodium et une forme amorphe de silice et l'aluminate de sodium. Dans ce processus de synthèse, il existe une phase d'accélération et une autre dite « phase de croissance du cristal ». Tout autre réactant contenant les ions OH^- est nécessaire [50]. Cependant, une solution d'hydroxyde de sodium est habituellement utilisée à l'exception du cas où les ions sodium empêchent l'obtention de la zéolithe désirée.

La synthèse des zéolithes à haute valeur de pureté cristalline s'effectue le plus souvent avec un agent structurant. Selon la disponibilité de ce dernier et de l'influence du paramètre de synthèse que l'on souhaite étudier, cet agent peut être un sel d'alkylammonium, l'hydroxyde d'alkylammonium ou une amine. Ce dernier malgré le fait qu'il oriente la structure zéolithique, pose un véritable défi dans le processus de synthèse de ce matériau car nécessite le plus souvent des températures allant de 450 à 1000°C afin de le retirer totalement de la structure cristalline[51, 52]. Malgré le fait que cette méthode permet d'avoir une pure zéolithe de couleur blanche et propice aux applications industrielles, elle présente un coût de synthèse élevé dû aux prix du silicate et de l'aluminate de sodium qui ne sont pas toujours à accessibles avec une faible bourse.

I.1.6.2. Processus de synthèse basé sur l'usage des autres matières premières naturelles

Ce processus de synthèse utilise des sources de silice ou d'alumine naturelles qui sont les cendres volcaniques, la smectite, la bentonite et la bagasse de maïs. Certains auteurs montrent que ces matériaux possèdent un taux en silice dépassant le plus souvent 50%. Selon

une méthode de purification, la silice est extraite de ces matériaux soit avec une base ou un acide fort[53]. Cependant, la zéolithe synthétisée suivant ce processus demeure chère. Cela s'explique par le coût de l'aluminate de sodium d'une part et d'autre part de la méthode de purification de l'argile. Cette dernière contient dans son espace interfoliaire les métaux qui ne sont pas facilement expulsables. Ce qui pose d'énormes problèmes pour la synthèse des zéolithes.

I.1.6.3. Conversion de l'argile aux zéolithes

Les argiles sont de bons matériaux pour la synthèse des zéolithes. Les plus utilisées sont la smectite, l'illite, la montmorillonite, la bentonite et la kaolinite. Mais le processus de synthèse le plus important pour cette méthode est celui qui utilise la kaolinite comme source d'argile. En effet, les autres argiles possèdent une silice et l'alumine encombrées par les métaux qui se trouvent dans l'espace interfoliaire de celles-ci qui posent d'énormes problèmes de purification [54, 55].

La structure de la kaolinite comme le montre la figure 5 ci-dessous est un agencement de silice et d'aluminium tétraédriques. Ces deux éléments chimiques indispensables à la synthèse des zéolithes sont liés entre eux par un pont d'oxygène. La kaolinite possède peu de métaux ce qui s'explique par l'absence d'espace interfoliaire et lui confère donc une structure amorphe. Cette dernière propriété justifie le fort usage de la kaolinite pour la synthèse des zéolithes par rapport à ses homologues argiles.

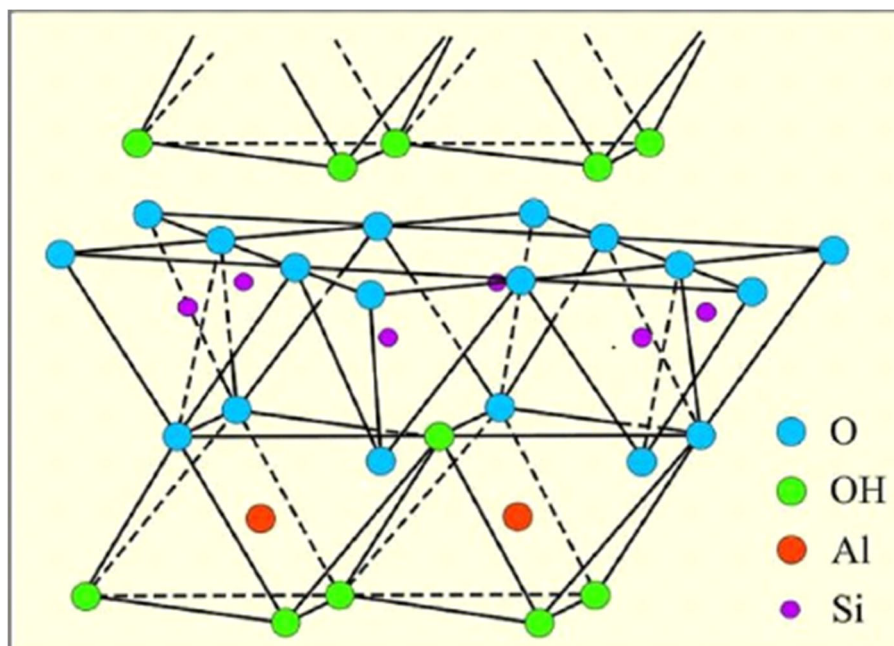


Figure 5: Structure de la kaolinite

La conversion de la kaolinite en zéolithe se déroule selon deux processus : l'un procède par la synthèse de la métakaolinite et l'autre par une fusion thermique d'un mélange de sel alcalin et de kaolinite. Ces deux processus sont suivis par une synthèse hydrothermale en présence d'une solution alcaline fortement concentrée.

I.1.6.4. Facteurs influençant la synthèse des zéolithes

- **Alcalinité**

L'alcalinité est définie par le rapport OH^-/Si . Lorsque ce rapport est élevé, le milieu est fortement alcalin et augmente donc la solubilité des sources d'aluminium et de silicium tout en diminuant le degré de polymérisation des anions silicates et accélère la polymérisation des anions polysilicates et aluminates. Par conséquent aux hautes alcalinités, les périodes d'induction et de nucléation seront courtes et la cristallisation des zéolithes sera plus probable. Par contre, lorsque ce rapport est faible c'est le phénomène inverse qui se produit et on n'assiste pas à une cristallisation des zéolithes[56].

- **Le rapport Si/Al**

Le rapport Si/Al est un facteur important dans la synthèse des zéolithes. En effet, lorsque le rapport Si/Al du gel de germination est inférieur à 5, il est plus facile d'obtenir des zéolithes de type A et X. Par contre lorsque le rapport Si/Al est supérieur à 5, il est plus favorable d'obtenir des zéolithes de type MFI en milieu faiblement alcalin. Etant donnée la complexité de la synthèse des zéolithes, il n'existe pas de nos jours des données qui permettent de corrélérer le rapport Si/Al du gel de germination au type de zéolithe obtenu. Néanmoins, pour obtenir une zéolithe voulue, il est nécessaire d'optimiser les conditions d'expérience de synthèse [57, 58].

- **L'eau**

L'eau joue un très grand rôle dans la synthèse des zéolithes. En effet, elle est utilisée comme solvant lorsqu'on fait une synthèse hydrothermique. La quantité d'eau nécessaire pour cette synthèse varie jusqu'à un certain seuil. Lorsque la quantité d'eau des réactifs est élevée, il y a diminution de la concentration des réactifs ce qui a pour effet selon les travaux de Xu et al, de réduire la cristallinité des zéolithes et par conséquent le produit final. Mais généralement, une dilution primaire du gel conduit à une faible super saturation[59].

- **Le temps d'agitation**

Le temps d'agitation est le temps au bout duquel les phases des réactifs mises en solution deviennent parfaitement homogènes. C'est pendant cette étape qu'il y a super saturation des réactants par la solution alcaline avec une rupture des liaisons chimiques dans lesquelles sont engagées la silice et l'aluminium. A cet effet, certains auteurs montrent en 2006

que le temps d'agitation affecte le gel chimique et par conséquent la vitesse de nucléation et de croissance du cristal. De ce fait, ils estiment que le processus d'agitation est assez mal compris aujourd'hui. Ils concluent donc que le temps d'agitation a un impact sur la croissance et la nucléation du cristal. Cet impact réduit la vitesse de nucléation, la durée de cristallisation et la dimension du cristal [60]. D'autres auteurs ont par contre étudiés l'effet du temps d'agitation sur la formation des espèces d'aluminosilicates, sur l'hydrogel de cristallisation d'une zéolithe de type faujasite. Les résultats de leurs travaux ont montré qu'un temps faible d'agitation permet d'obtenir cette zéolithe [61].

- **Le temps de réaction**

Après l'étape d'agitation où il y a une substitution isomorphique, il est nécessaire que de nouvelles liaisons se forment. Ces nouvelles liaisons en se formant, donnent naissance à ce que l'on appelle le gel de germination qui est indispensable à la croissance du cristal. Des études montrent que lorsque le temps de réaction est assez court, la phase de croissance du cristal est limitée et lorsqu'il est long, il est plus probable d'obtenir un gel de germination qui favorise la croissance du cristal [62-64].

- **La température et le temps de cristallisation**

La synthèse des zéolithes est fortement affectée par la température. Certains types de zéolithes peuvent être obtenus pour un intervalle de temps précis de température. La plupart des nucléations et de croissance du cristal sont fortement influencées par la température de cristallisation. La vitesse de croissance et de nucléation du cristal augmente aux fortes températures. Toutefois, la constante de croissance du cristal est plus significative que la constante de nucléation qui conduit à l'obtention d'un gros cristal [51, 65].

Le temps de cristallisation est un facteur qui influence considérablement la synthèse des zéolithes. En effet, pour la synthèse de certaines zéolithes, lorsqu'on augmente le temps de cristallisation, certaines zéolithes peuvent se convertir en d'autres types [64, 66]. C'est ainsi que selon d'autres auteurs, lorsqu'on prolonge le temps de cristallisation d'une zéolithe de type A, on obtient une sodalite (SOD) et P (G, S) respectivement [67].

- **Précurseurs organiques**

Certaines molécules organiques telles que l'hydroxyde de tetraméthylammonium, l'hydroxyde tetraméthylammonium et les sels d'ammonium organiques tertiaires sont utilisées comme précurseurs ou comme matériaux de support pour la synthèse des zéolithes pures [56]. Lorsqu'un précurseur organique est utilisé lors de la synthèse des zéolithes, on obtient un matériau dont la surface contient des incorporations organiques qui peuvent être enlevées à haute température. La zéolithe ainsi obtenue possède des pores non hydroxylées et a donc une

structure spécifique [68, 69]. De nos jours, le retrait du précurseur dans une structure zéolithique est un défi car cette structure peut être détruite pendant son opération de retrait qui se déroule le plus souvent à haute température.

On note dans la littérature plusieurs synthèses des zéolithes à partir de la kaolinite. Cependant, le facteur de synthèse qui influence le plus n'est pas fixe malgré la méthode de synthèse qui s'avère être pratiquement la même. Ceci se justifie par la composition chimique du type de kaolinite obtenue qui est fonction de son milieu d'extraction[70, 71]. De ce fait, chaque kaolinite présente ses difficultés spécifiques pour la synthèse de tel ou tel type de zéolithe.

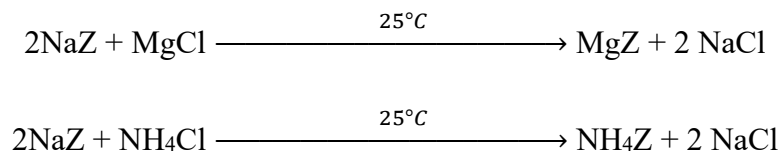
- Certains Auteurs ont fait la synthèse des zéolithes NaA en 2011 à partir de la kaolinite bulgarienne et montrent au cours de ces travaux que le temps de réaction est un facteur qui affecte fortement la synthèse des zéolithes. Ils obtiennent à cet effet un temps de réaction de 24h[72] ;
- D'autres par contre ont fait la synthèse des zéolithes Na à partir d'une kaolinite de la zone de Kankara du Nigeria. Ils font l'étude de l'influence de la concentration de la solution alcaline sur la synthèse de cette zéolithe et montrent qu'une solution alcaline de concentration de 2.5 molaire permet d'obtenir une zéolithe Na avec des pics comparables à une zéolithe de type A. Mais ils relèvent la présence des traces de quartz [73].
- Plus encore, d'autres ont fait la synthèse des zéolithes A en 2011 à partir d'une kaolinite égyptienne et montrent qu'une métakaolinisation à 800°C pendant 12h permet de faire la synthèse des zéolithes de type A pour un temps de réaction de 3h. Un rapport solide (métakaolinite/liquide (solution alcaline)) de 1.5-5 est plus favorable à cette synthèse[74].

I.1.7. Application des zéolithes

I.1.7.1. Echange ionique

L'échange ionique est la caractéristique intrinsèque de la plupart des zéolithes et l'une des propriétés les plus commercialement recherchées. Cette propriété offre à la charpente de la zéolithe de pouvoir remplacer son cation métallique par un autre ion externe [75]. La propriété d'échange ionique des zéolithes est due à la substitution isomorphique de S_i^{4+} par Al^{3+} dans sa charpente cristalline créant ainsi une charge négative. Ainsi donc, plusieurs types de cation peuvent être utilisés pour compenser la charge ionique et maintenir ainsi sa neutralité. Lors de la synthèse des zéolithes, l'ion Na^+ est le plus souvent utilisé comme cation compensateur et

peut être remplacé par les ions tels que Mg^{2+} , Ca^{2+} et NH_4^+ [76, 77]. L'équation ci-dessous est un exemple qui illustre le remplacement non simultané de l'ion Na^+ par les ions NH_4^+ et Mg^+ dans une zéolithe dénommée Z.



Dans ces réactions chimiques, Z représente la zéolithe. Les propriétés des zéolithes comme échangeur ionique sont largement utilisées pour la synthèse des détergents, traitement de l'eau et la séparation des radionucléides [78].

I.1.7.2. Catalyse

Les propriétés catalytiques des zéolithes sont les plus exploitées dans le monde. Leur forte utilisation en catalyse est due à leurs propriétés intrinsèques [79, 80]. En effet, celles-ci sont responsables du comportement total des zéolithes. En faisant réagir la NaZ au chlorure d'ammonium, suivi par une calcination, on crée au sein de la charpente de la zéolithe des sites acides de Bronsted et la NaZ est transformée en HZ [81, 82].

Les sites de Bronsted sont connus comme ceux qui créent des relais d'hydroxydes et génèrent des oxygènes près du groupement Si-O-Al où le cation compensateur est remplacé par les protons. Le fort usage des zéolithes comme catalyseur s'explique par l'emplacement des groupements hydroxyles au sein de la zéolithe en un lieu où il y a forte attraction électrostatique. Cette attraction attire facilement les molécules organiques comme réactifs et un réarrangement de liaison peut avoir lieu spécialement pour les réactions de cracking [83, 84]. La figure 6 ci-dessous illustre bien les sites de Bronsted pour un catalyseur de type Y.

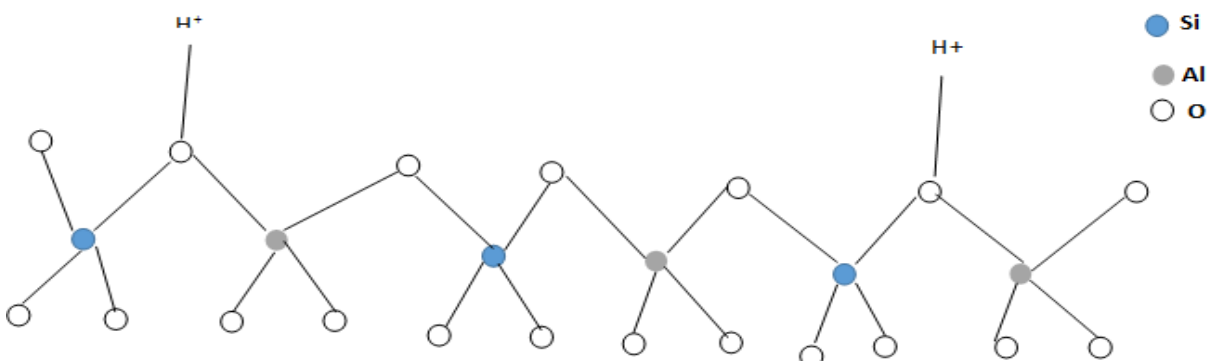
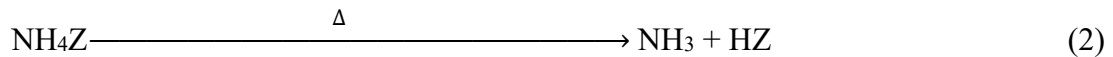


Figure 6: Sites de Bronsted dans une zéolithe

Les réactions chimiques qui permettent d'obtenir ces sites de Brönsted sur une zéolithe de type Y se résument à travers les équations chimiques suivantes :



Pour la MFI, l'activation se réalise avec l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique qui favorise la protonation de NaZ par un échange ionique. Les NaZ adsorbent facilement les molécules qui ont un grand moment dipolaire qui, est lié à la quantité d'aluminium présent dans la zéolithe.

I.2. Généralités sur l'adsorption

I.2.1. Définition générale de l'adsorption et son approche qualitative

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. L'adsorption est un processus exothermique. Cela peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les énergies mises en jeu dépendent du type d'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Il existe deux types d'interaction[85].

I.2.1.1. Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ/mol et considérée comme faible comparable à celles qui accompagnent les changements d'état physique [86, 87] : la désorption peut donc être totale.

I.2.1.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation de l'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ/mol: la désorption est difficile. Les énergies associées sont semblables à celles qui accompagnent les réactions chimiques ordinaires [88].

L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires. De manière générale, l'adsorption est un phénomène qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide [89].

Le Tableau III regroupe quelques critères de différenciation entre la chimisorption et la physisorption.

Tableau III: Comparaison entre physisorption et chimisorption

Paramètres	Physisorption	Chimisorption
Nature de l'interaction	Van der Waals	Liaison covalente/ionique
Energie d'adsorption	< 40 kJ.mol ⁻¹	> 80 kJ.mol ⁻¹
Spécificité	Non-spécifique	Spécifique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouches

I.2.2. L'adsorbant : Structure poreuse et surface spécifique.

I.2.2.1. Structure poreuse

En théorie, tous les solides sont des adsorbants. Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques, c'est ainsi qu'en 1979 Dubinin a proposé la classification des pores. La classification des pores proposée par Dubinin (1979) et adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) est fondée sur leurs tailles[90]. Trois catégories de pores qui se trouvent la figure 7 ont été définies.

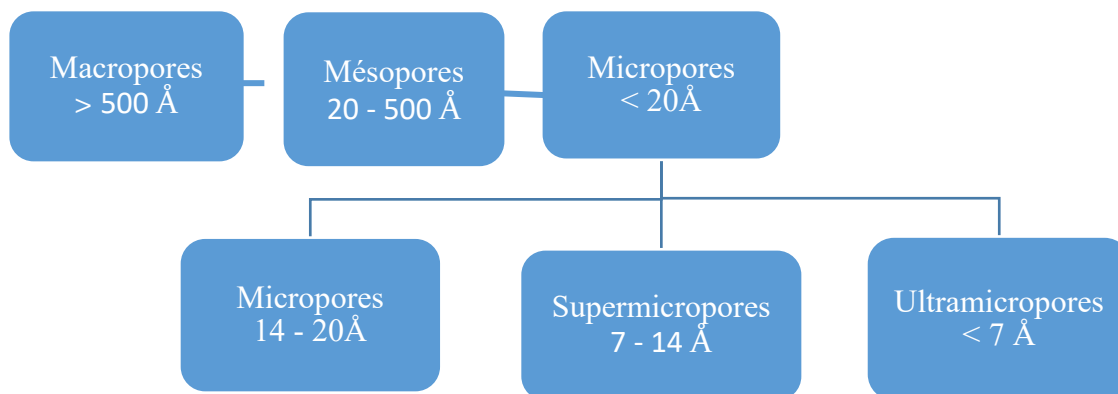


Figure 7: Classification des pores proposée par Dubinin (1979)

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif. Ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offert à l'adsorption (Tableau III). Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores[91].

Tableau IV: Répartition des pores d'un adsorbant (Dubinin ,1979).

désignation	Rayon des pores (nm)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
micropores	< 2	0,2 - 0,6	400 - 900
mésopore	2 – 50	0.02 - 0.1	20 – 70
Macropores	> 50	0.2 - 0.8	0.5 – 2

I.2.2.2. Surface spécifique des adsorbants

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse (en m².g⁻¹). Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption monocouche « qm » de l'adsorbant pour un adsorbant donné de surface connue et acceptable.

Il est nécessaire de distinguer la surface externe (non microporeuse) et la surface interne ou microporeuse d'un adsorbant (Fig. 8). La surface microporeuse Sm, représentée par les parois des micropores, peut atteindre plusieurs centaines de mètres carrés par gramme. Elle est reliée au volume du pore W₀, et à la largeur du pore L par une simple relation géométrique[92].

$$S \text{ (m}^2\text{.g}^{-1}\text{)} = 2,103 \cdot W_0 \text{ (Cm}^3\text{.g}^{-1}\text{)} / L \text{ (nm)} \quad (3)$$

La surface externe, qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface des feuillets aromatiques, varie entre 10 et 200 m².g⁻¹ environ comme l'illustre la figure 8 ci-dessous.

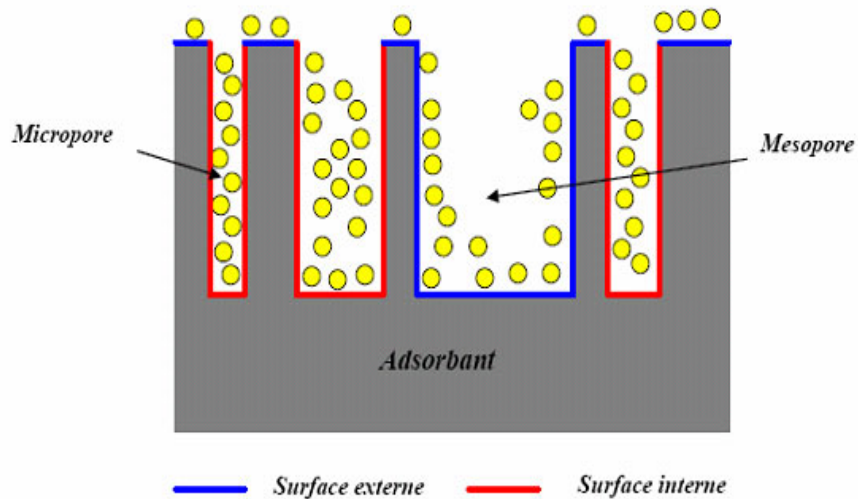


Figure 8: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant

I.2.3. Description du mécanisme d'adsorption

L'ensemble de la littérature sur le sujet ne considère que l'adsorption à l'interface liquide/solide, avec une réaction localisée dans des pores (adsorbants, échangeurs d'ions, catalyseurs, ...), le mécanisme d'adsorption comprend cinétiquement trois étapes importantes (Figure 9), si on exclut le transport du soluté au sein de la solution notamment quand le système est agité[93]. L'adsorption se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale :

- La diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant, appelée encore « diffusion externe » ;
- La diffusion dans les pores de l'adsorbant, dite « diffusion intra-particulaire » ;
- La réaction d'adsorption (et de désorption) proprement dite « réaction de surface ».

Une (ou plusieurs) de ces étapes peut (peuvent) être cinétiquement déterminante (s) (ou limitante(s)). La réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs considèrent que seules les diffusions de film externe et intra particulaire gouvernent la cinétique d'adsorption [94]. La désorption, quand elle a lieu significativement (K_L faible, $n > 1$), présente les mêmes étapes dans l'ordre inverse.

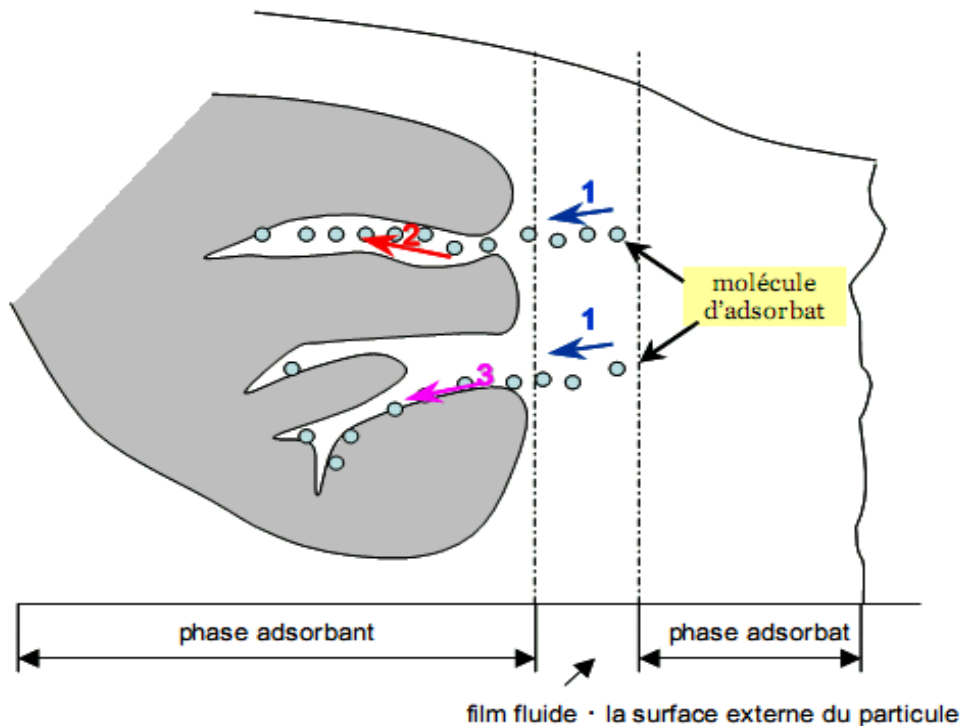


Figure 9: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un adsorbant: 1 – diffusion externe ; 2 – diffusion interne (dans les pores) ; 3 – diffusion de surface

I.2.4. Paramètres affectant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbant, dépend de plusieurs facteurs dont les principaux sont les suivants [95-97] :

I.2.4.1. Surface spécifique ou aire massique

La surface spécifique ou aire massique par définition représente la surface totale par unité de masse et on l'exprime généralement en m^2/g . l'adsorption est proportionnelle à celle-ci.

I.2.4.2. Porosité

La porosité est liée à la taille des pores. De ce fait, la plupart des adsorbants d'importance pratique sont des solides poreux. L'importance de ce paramètre est surtout relative à la sélectivité géométrique des molécules à adsorber. En effet, la plus ou moins grande diffusion dans les pores sera influencée par le diamètre des pores[98].

I.2.4.3. pH

Le pH a des effets non négligeables sur les caractéristiques de l'adsorption car il influence à la fois l'adsorbant et l'adsorbant [99]. L'adsorption dépend donc de la charge nette de surface de l'adsorbant. Cette dernière est conditionnée par la nature des groupements

fonctionnels présents à la surface et qui est généralement une combinaison de groupements chargés positivement et d'autres négativement. Le suivi de l'évolution de la charge de surface permet de constater qu'elle passe par un état de neutralité de cette charge de surface, le pH correspondant à cet état est appelé pH du point de charge nulle (pHPCN). Ainsi, lorsque $\text{pH} < \text{pHPCN}$, la charge de surface nette est positive et négative lorsque $\text{pH} > \text{pHPCN}$ [100].

I.2.4.4. Température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau et la nature des molécules adsorbées. L'adsorption diminue quand la température augmente dans certains cas. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature attestant ainsi la variabilité des processus thermodynamiques [101].

I.2.4.5. Polarité

L'adsorption va être fortement influencée par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués[102]

I.2.5. Principaux adsorbants industriels

Les adsorbants de production industrielle les plus utilisés sont les [103]:

- Matériaux carbonés (charbons actifs en grains, en poudre, ou fibreux)
- Zéolithes ;
- Gels de silice ;
- Polymères et les alumines activées ;
- Argiles.

I.2.6. Adsorption : approche quantitative

I.2.6.1. Adsorption en phase liquide

L'adsorption en phase liquide, de par sa mise en œuvre relativement facile, est une méthode courante de comparaison des propriétés adsorbants des charbons actifs. Parfois, elle permet d'avoir accès à la surface spécifique et à la porosité. Cependant, les mesures auxquelles on aboutit ne sont pas tout à fait significatives à cause des divers inconvénients : type d'adsorption, indétermination du rôle joué par le solvant, formation des micelles ioniques. Elle permet cependant de déterminer, avec une assez bonne précision, la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption[104, 105].

I.2.6.2. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption représente la quantité maximale de produits que l'adsorbant peut fixer dans les conditions déterminées (température, concentration). Cette grandeur s'exprime en gramme d'adsorbat pour 100g d'adsorbant.

I.2.6.3. Intensité d'adsorption

L'intensité d'adsorption caractérise la force avec laquelle la molécule adsorbée est fixée sur l'adsorbant [106]. Ainsi, si une molécule A présente vis-à-vis d'un adsorbant une intensité plus grande qu'une molécule B, alors A remplace B. Dans le cas où l'intensité est la même pour A et B, alors il n'y a pas de déplacement.

I.2.6.4. Adsorption en phase gazeuse

L'équation de Langmuir qui décrit l'adsorption des gaz limités à une monocouche a été modifiée par Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T). Ce modèle stipule que [107] :

- Les multicouches sont toujours présentes sur la surface des solides même au début de l'adsorption et il y a toujours équilibre entre l'adsorption et la désorption ;
- Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant ;
- L'adsorption est due aux forces de Van Der Waals ;
- Chaque site est indépendant des sites voisins ;
- Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant ;

L'énergie d'adsorption retient la première couche de molécules, alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes.

I.2.7. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restante en phase fluide après équilibre d'adsorption. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouche, interactions latérales entre molécules ou non.

I.2.7.1. Types d'isothermes d'adsorption

Selon la classification de l'U.I.C.P.A. pour le cas de l'adsorption en phase gazeuse, cinq formes d'isotherme peuvent être distinguées (Figure 10) [108] :

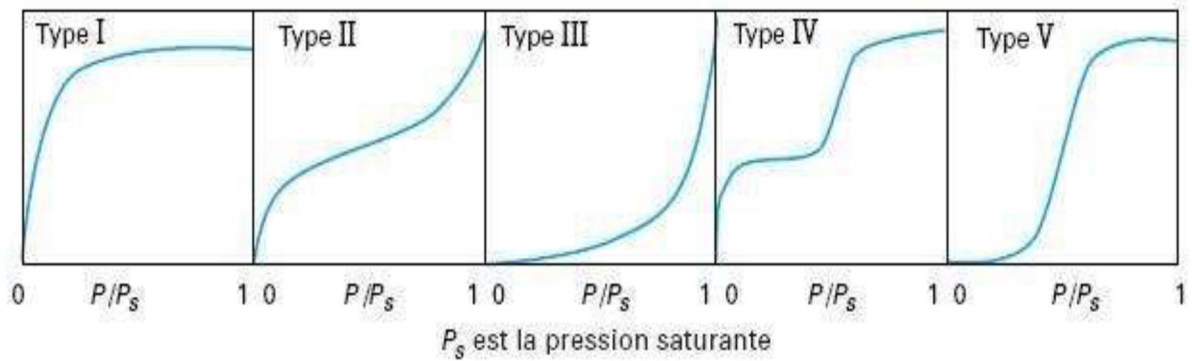


Figure 10: Classification des isothermes d'adsorption.

Ces formes d'isotherme se rencontrent aussi en solution aqueuse. En phase gazeuse, nous associons généralement le type d'isotherme aux propriétés physiques de l'adsorbant.

Une isotherme de type I est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations. La forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir. On considère dans ce cas que les sites d'adsorption sont équivalents.

Les isothermes de type II et III sont observées dans le cas d'adsorbant ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à une condensation capillaire. L'isotherme de type III met en évidence une formation de multicouches dès les faibles concentrations. Ce type de comportement traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées à l'interaction entre les molécules et le solide.

Les isothermes de type IV sont associées aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbant à la surface du solide quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles entre molécules. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être remplis que lorsque la première couche est pleine. Les isothermes de type V sont aussi caractéristiques d'échantillons microporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations.

Pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules qu'entre molécules et adsorbant.

I.2.7.2. Modèle d'isotherme

- **Isotherme de Langmuir**

La théorie proposée par Langmuir repose sur une vision cinétique de l'adsorption de molécules de gaz sur une surface plane. Il n'y a pas d'accumulation des molécules. Les molécules sont continuellement « bombardées » sur la surface et un équilibre d'adsorption et de désorption des molécules se met en place [109, 110].

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes [110]:

- Les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène » ;
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, et une seule couche de molécules peut se former ;
- Chacun des sites a la même affinité pour les molécules en solution ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

La mise en place de l'équation suit le raisonnement suivant : l'adsorption d'une molécule gazeuse G sur une surface S est un équilibre d'adsorption et de désorption. Cet équilibre s'exprime sous la forme : $G + S \xrightleftharpoons[k_D]{k_A} G \cdot S$ où k_A et k_D sont les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption respectivement.

A l'équilibre, si θ_e est le taux de recouvrement ou d'occupation des sites (q_e/q_{max}), q_e la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant et P_e la pression, la quantité adsorbée par unité de temps est $k_A \cdot P_e \cdot (1 - \theta_e)$ et la quantité désorbée est $k_D \cdot \theta_e$. On obtient :

$$k_1 = \frac{k_A}{k_D} [2] \quad k_A \cdot P_e \cdot (1 - \theta_e) = k_D \cdot \theta_e \text{ ou}$$

$$\theta_e = \frac{q_e}{q_{max}} = \frac{k_A P_e}{k_D + k_A P_e} \quad (4)$$

La constante d'équilibre de la réaction (ou constante d'adsorption) étant définie par

$k_1 = \frac{k_A}{k_D}$; nous avons donc :

$$\theta_e = \frac{k_1 P_e}{1 + k_1 P_e} \quad (5)$$

A l'équilibre d'adsorption, la quantité adsorbée q_e ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{adsorbant}}$) vérifie :

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot k_1 P_e}{1 + k_1 P_e} \quad (6)$$

Où q_{max} est la quantité maximale adsorbée ($\theta_e = 1$)

Pour l'adsorption de molécules en solution, la pression P_e est remplacée par la concentration à l'équilibre c_e . L'équation devient :

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

Où q_{\max} est la quantité d'adsorption maximale (mol.kg^{-1} adsorbant) ;

k_l - la constante d'équilibre d'adsorption (k_l dépendant de la température) dite constante de Langmuir ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$).

$$\frac{q_e}{q_{\max}} = \frac{k_l c_e}{1 + k_l c_e} \quad (8)$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{k_l q_{\max}} \times \frac{1}{c_e} \quad (9)$$

En portant $1/q_e$ en fonction de $1/c_e$ on obtient une droite de pente $1/k_l q_{\max}$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_{\max}$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation q_{\max} et k_l . Si l'équation de l'isotherme de Langmuir permet de représenter assez fréquemment l'équilibre d'adsorption, notons qu'elle a une signification limitée pour l'interprétation des données d'adsorption en phase aqueuse.

- **Isotherme de Freundlich**

Dans le cas d'un adsorbant avec une surface d'adsorption hétérogène (sites d'adsorption énergétiquement différents), on utilise le modèle d'adsorption de Freundlich qui ne repose sur aucune théorie particulière [111]:

$$q_e = k_F \cdot c_e^{\frac{1}{n}} \quad (10)$$

Où $q_e = x/m$, c'est la quantité du produit fixé (adsorbé) pour une masse m d'adsorbant. k_F et n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque molécule et pour chaque température. La valeur de n est généralement comprise entre 2 et 11. La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique [109]:

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (11)$$

En traçant $\ln q_e$ en fonction de $\ln c_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln k_F$, cela permet la détermination des constantes n et k_F .

- **Isotherme Redlich-Peterson**

Le modèle d'isotherme de Redlich-Petersen est une combinaison des modèles de Langmuir et de Freundlich. Il s'exprime à l'aide de l'équation suivante [111]:

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^g} \quad (12)$$

Où K_{RP} (L/g) et a_{RP} (mg/l)^{-g} sont les constants de Redlich-Petersen et g est la dimension comprise entre 0 et 1.

- **Isotherme de Temkin**

Le modèle d'isotherme de Temkin est utilisé pour déterminer la variation de l'énergie d'adsorption. Ce modèle suppose que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec la constante de recouvrement. Similaire à l'équation de Freundlich, l'isotherme de Temkin prend en considération l'hétérogénéité des sites actifs présents à la surface de l'adsorbant. L'équation mathématique de ce modèle est [109] :

$$q_e = \frac{RT}{\Delta Q} \ln (K_T C) \quad (13)$$

Où ΔQ est la chaleur d'adsorption, q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre, T est la température absolue, R est la constante universelle des gaz, $B \left(\frac{RT}{\Delta Q} \right)$ indique le potentiel d'adsorption de l'adsorbant et K_T est la constante de liaison.

I.2.8. Cinétique d'adsorption

Le modèle cinétique décrit la relation entre les particules adsorbées et le temps d'adsorption. Les modèles cinétiques utilisés dans ce travail sont le modèle cinétique de pseudo-1^{er} ordre, le modèle cinétique de pseudo-second-ordre, le modèle d'Elovich et le modèle de diffusion intraparticulaire.

I.2.8.1. Modèle cinétique pseudo-1^{er} –ordre

Le modèle cinétique de pseudo-1^{er}- ordre se base sur le fait que la constante d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites disponibles et est donnée par l'équation suivante [112]:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (14)$$

Où q_t est la quantité adsorbée au temps t (min) et k_e (1/min) est la constante du modèle cinétique de pseudo-1^{er} ordre.

I.2.8.2. Modèle cinétique pseudo-2nd –ordre

Ce modèle suppose que la constante d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites actifs non occupés. Son expression est [113] :

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 t} \quad (5)$$

Où k_2 (g/mg.min) est la constante de vitesse.

I.2.8.3. Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich est le plus souvent utilisé pour calculer la constante d'adsorption et de désorption. Ces constantes sont liées à la surface couverte et à l'énergie d'activation. Lorsque la différence entre α et β est élevée, l'adsorption est considérée comme une chimisorption. L'expression de ce modèle cinétique est [114]:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta) \quad (16)$$

où α et β sont les constants d'adsorption et de désorption respectivement.

I.2.8.4. Modèle de diffusion intraparticulaire

Le modèle de diffusion intraparticulaire est utilisé pour examiner l'effet de la diffusion des particules durant l'adsorption. Son expression mathématique est [115]:

$$q_t = k_p \sqrt{t} + C \quad (17)$$

où k_p est la constante de diffusion.

I.2.9. Validité de l'isotherme et du modèle cinétique

La validité du modèle d'isotherme est observée lorsque la somme des carrés (SS) correspond à une bonne superposition des données calculées aux données du modèle expérimentale, le coefficient de corrélation R^2 est proche de 1 et l'erreur résiduelle (SE) tend vers 0. Le modèle d'isotherme idéal est celui qui aura la plus faible valeur de SS, une forte valeur de R^2 et une forte similarité entre la courbe obtenue à partir des données expérimentales et celle obtenue des données théoriques [111, 116]. Les expressions de R^2 , SE et SS sont ci-dessous.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{n=1}^n [q_{e.exp.n} - q_{e.model.n}]^2}{\sum_{n=1}^n (q_{e.exp.n} - \bar{q}_{e.exp.n})^2} \quad (18)$$

$$SE = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{n=1}^n [q_{e.exp.n} - q_{e.model.n}]^2} \quad (19)$$

$$SS = \sum_{i=1}^n [q_{exp} - q_{model}]^2 \quad (20)$$

où $q_{e.exp.n}$ est la capacité d'adsorption à l'équilibre, q_e est la quantité prédite du modèle d'isotherme correspondant à C_e et n est le nombre d'observation.

La validité du modèle cinétique est jugée par les valeurs de ARE, SS et R_1^2 . Lorsque la valeur R_1^2 est proche de 1, les valeurs de SS et de l'erreur relative sont proches de zéro, cela indique une bonne superposition entre les données expérimentales et celles théoriques[117, 118]. Les expressions mathématiques de R_1^2 , NSD et ARE sont:

$$R_1^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (q_{t.exp.N} - q_{t.model.N})^2}{\sum_{i=1}^N (q_{t.exp.N} - q_{t.exp.N})^2} \quad (21)$$

$$NSD = 100 \times \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \left[\frac{q_{t.exp.N} - q_{t.model.N}}{q_{t.exp.N}} \right]^2} \quad (22)$$

$$ARE = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{q_{t.exp.N} - q_{t.model.N}}{q_{t.exp.N}} \right] \quad (23)$$

I.3. Généralités sur le cuivre

Le cuivre est un élément de transition du bloc d qui appartient au groupe 11. Cette configuration électronique qui se caractérise par la présence d'un seul électron sur son orbital s, lui permet la formation des liaisons métalliques. On lui voue un caractère noble et de rareté accru car il possède un faible rayon atomique, une forte capacité d'empilement atomique, un potentiel d'ionisation élevé dû à la présence de la sous couche d'un point de fusion élevé et une faible réactivité[119].

Le cuivre entre dans la fabrication des tissus, des peintures, des conducteurs et fils électriques, des pièces de monnaie, des ustensiles de cuisine comme réactifs de laboratoire et pour le tannage du cuir. Le cuivre est très toxique pour les champignons et les algues et c'est pour cette raison qu'il est utilisé dans la peinture pour la protection du bois. Le cuivre est élément utile à l'Homme, aux plantes et aux animaux. Chez l'Homme, il favorise la production de l'hémoglobine et chez la plante il est important dans la production des graines, la résistance aux maladies et à la régularisation de l'eau. Selon l'OMS, chaque être humain a besoin de 1 à 5 mg de cuivre par jour. A cet effet, l'apport en eau de consommation ne doit pas dépasser 1mg/j[120-122].

I.3.1. Impact du cuivre sur la santé

Les êtres humains ont besoin de cuivre dans leur alimentation afin de booster leur croissance. Selon l'OMS, une exposition aux ions cuivre au-delà de 0.1mg/kg de poids corporel par jour peut être toxique et entraîner des effets délétères. Chez l'Homme, il peut entraîner la perte des globules rouges, la détérioration des poumons, du foie et des fonctions pancréatiques. Il en est de même chez les animaux qui le consomment à travers la végétation. Les êtres humains

peuvent être exposés au cuivre à travers la nourriture, les eaux de consommation, la terre et les poussières. Cependant, les sources d'expositions proviennent 75 à 99% des aliments (OMS 2004).

I.3.2. Impact du cuivre sur l'environnement

La production mondiale du cuivre est en constante augmentation et peut donc justifier sa forte présence dans l'environnement. Le cuivre peut être relâché dans l'environnement par des sources naturelles et par les activités humaines. On peut citer quelques exemples de sources naturelles : poussières soufflées par le vent, pourrissement de la végétation, feu de forêt, et dispersion de gouttelettes d'eau de mer. Quelques exemples d'activité humaine contribuant à la dispersion du cuivre sont à titre d'exemples : l'exploitation minière, la production de métaux, la production de bois et la production de fertilisants aux phosphates, la manipulation des objets et la consommation d'eau purgée à partir de systèmes d'alimentation en eau potable, dont la tuyauterie et ses raccords sont en cuivre[122, 123].

Comme le cuivre est dispersé à la fois par des procédés naturels et humains ; il est très diffusé dans l'environnement. On le trouve souvent près des mines, des installations industrielles, des décharges et des broyeurs d'ordure. Quand le cuivre se retrouve dans le sol, il se lie fortement aux matières organiques et aux minéraux. Par conséquent, il ne voyage pas très loin et il ne pénètre presque jamais dans les eaux souterraines. Dans les eaux de surface, le cuivre peut parcourir de longues distances sous forme de particules de boue ou comme ion libre[124].

Le cuivre ne se détruit pas dans l'environnement et, de ce fait, il peut s'accumuler dans les plantes et les animaux lorsqu'il est présent dans le sol. Sur les sols riches en cuivre, seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. C'est pourquoi, on note une faible diversité de plantes près des industries rejetant du cuivre[125]. Du fait des effets sur les plantes, le cuivre est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles. Le cuivre peut sérieusement influencer ce qui se passe sur les terres agricoles, suivant l'acidité du sol et la présence de matière organique. Malgré cela, les engrais contenant le cuivre sont toujours utilisés.

Le cuivre peut interrompre l'activité du sol, car il influence de façon négative l'activité des micro-organismes et des vers de terre. La décomposition de la matière organique est sérieusement ralentie de ce fait. Quand le sol des terres agricoles est pollué par le cuivre, les animaux absorbent des concentrations importantes qui leurs causent des problèmes de santé[126]. Les moutons, surtout, souffrent beaucoup de l'empoisonnement au cuivre car les effets du cuivre chez les moutons se manifestent même à de très faibles concentrations.

I.4. Catalyse

Le mot catalyse signifie en grec katalysis c'est-à-dire détacher. Elle réfère à l'accélération ou la réorientation de la cinétique de réaction au moyen d'un catalyseur, et dans certains cas à la sélectivité pour diriger la réaction dans un sens privilégié (réaction concourante, production d'un produit.). Il s'agit en d'autres termes de l'action d'un élément qui modifie la cinétique d'une réaction chimique en abaissant la barrière énergétique à franchir. La figure 11 est une illustration sur le plan énergétique d'une réaction catalytique.

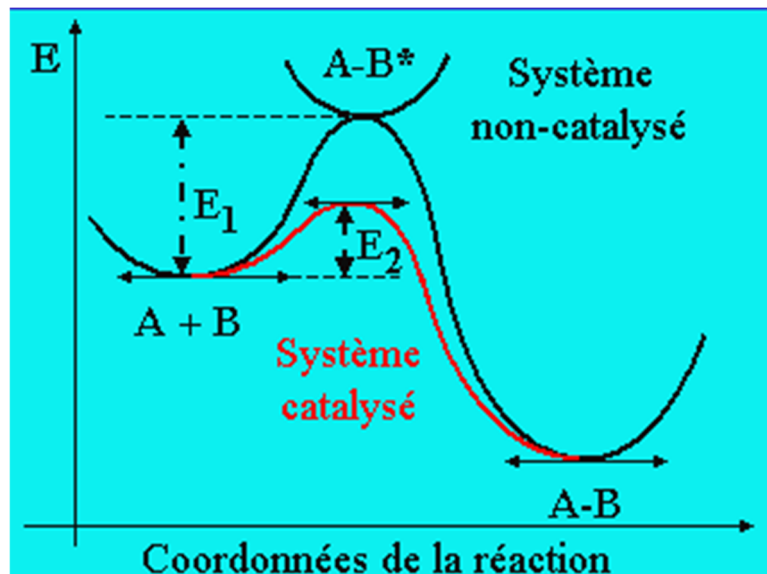


Figure 11: Illustration sur le plan énergétique d'une réaction catalytique

I.4.1. Mécanisme

Le catalyseur réagit généralement avec un ou plusieurs réactifs pour donner un intermédiaire, qui donne le produit de la réaction tout en régénérant le catalyseur. Par exemple, le bilan d'une réaction $R \rightarrow P$, en présence d'un catalyseur (C) peut s'écrire :



Ces deux étapes peuvent ou non être des équilibres chimiques.

Bien que le catalyseur soit consommé dans l'étape (1), il est régénéré par l'étape (2). La somme des deux étapes est donc identique au bilan annoncé :



Cependant, le catalyseur paraît généralement dans la loi de vitesse. Si l'étape cinétiquement déterminante au schéma ci-dessus est la première étape $R + C \rightarrow RC$, la réaction catalysée sera du second ordre avec l'équation de vitesse $v = k_{cat} [R][C]$. Mais le mécanisme

catalysé a lieu en parallèle avec la réaction non catalysée. Si cette dernière est élémentaire, son équation de vitesse sera $v = k_0[R]$ et l'équation de vitesse globale sera $v = k_0[R] + k_{cat} [R][C]$, que l'on peut écrire

$$v = k[R], \text{ où } k = k_0 + k_{cat} [C]. \quad (27)$$

Ici, le coefficient de vitesse (k) est la somme de deux termes. Le premier terme, normalement petit, représente la constante de vitesse de la réaction sans catalyseur. Le deuxième terme est proportionnel à la concentration du catalyseur qui demeure constante lors de l'évolution d'une réaction dans le temps.

I.4.2. Catalyse et énergie de réaction

Un catalyseur fonctionne en permettant un mécanisme alternatif mettant en jeu différents états de transition et des énergies d'activation plus basses. Ainsi, dans le cas d'une réaction bimoléculaire simple de type $A + B$, l'état de transition est remplacé par un intermédiaire réactionnel de plus basse énergie, accompagné par deux états de transition, eux-mêmes de plus basse énergie. L'effet de ce changement est que, plus de collisions moléculaires ont l'énergie nécessaire pour atteindre l'état de transition. Ainsi, un catalyseur permet d'effectuer des réactions qui, bien que thermodynamiquement faisables, étaient cinétiquement impossibles, ou nettement plus lentes. Un catalyseur abaisse donc l'énergie d'activation d'une réaction.

Un catalyseur ne peut pas rendre possible une réaction énergétiquement défavorable, pas plus qu'il ne peut déplacer l'équilibre final. La réaction et celle inverse sont également catalysées (principe de microréversibilité). L'enthalpie libre de la réaction est inchangée. Selon la nature du catalyseur utilisé, on distingue trois types de catalyse : homogène, hétérogène et enzymatique.

I.4.2.1. Catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène est celle où le catalyseur présente une phase différente de celle des autres réactifs. Il s'agit le plus souvent d'un solide. La surface du catalyseur en contact avec les réactifs joue un rôle primordial dans la réaction. La réaction en catalyse hétérogène se déroule selon un schéma contenant plusieurs étapes qui sont :

- Diffusion des réactifs à travers la couche fluide autour du grain (diffusion externe) ;
- Diffusion des réactifs dans les pores du grain (diffusion interne) ;
- Adsorption des réactifs ;
- Transformation de l'espèce adsorbée (réaction superficielle) ;
- Désorption des produits de la réaction ;

- Diffusion dans les pores des produits jusqu'à la fraction du grain (diffusion interne) ;
- Diffusion externe des produits de la couche fluide qui entoure le grain (diffusion externe) ;

La figure 12 ci-dessous est une illustration de cette catalyse.

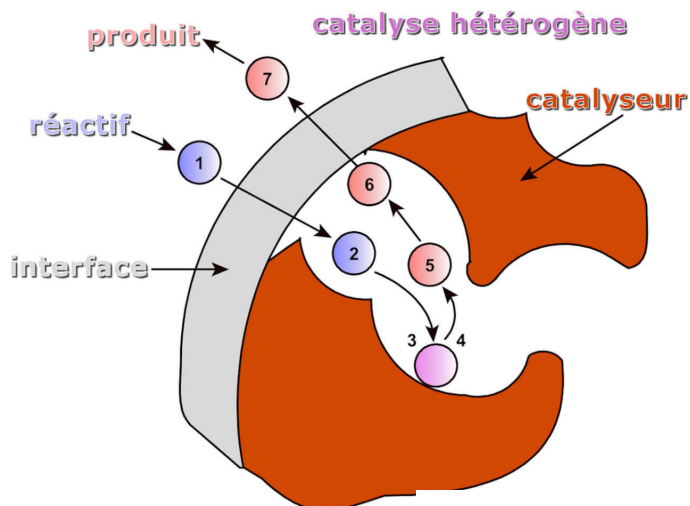


Figure 12: Illustration de la catalyse hétérogène

I.4.2.2. Catalyse homogène

En catalyse homogène, les réactifs et le catalyseur sont présents dans la même phase. On retrouve beaucoup ce type de catalyse en chimie organique où de nombreuses réactions se déroulent avec des réactifs en solution, en présence d'ions H^+ , d'acides de Lewis, de complexes, etc. tous étant également solubles.

Contrairement à la catalyse hétérogène qui permet de séparer le catalyseur facilement, la catalyse homogène ne permet pas de séparer le catalyseur tel quel du milieu réactionnel. Elle présente cependant d'autres atouts : une grande reproductibilité d'une synthèse à l'autre, une grande spécificité, une activité à plus basse température et d'un point de vue scientifique une meilleure connaissance des mécanismes réactionnels.

I.4.2.3. Catalyse enzymatique

L'action enzymatique se déroule en deux étapes :

- La première consiste en la formation d'un complexe entre l'enzyme (E) et son substrat (S), appelé couramment « complexe enzyme-substrat » (ES).
- L'activation catalytique de la réaction, au sein du complexe conduit ensuite à la transformation du substrat en produit (P).

Le complexe est transitoire. L'enzyme se retrouve donc intacte à la fin de la réaction, et peut interagir avec une nouvelle molécule de substrat. La figure 13 est une vue de ce

mécanisme. L'association de l'enzyme avec son substrat réactionnel est réversible : elle est réalisée grâce à des interactions non covalentes entre ces molécules, c'est-à-dire des « liaisons faibles »

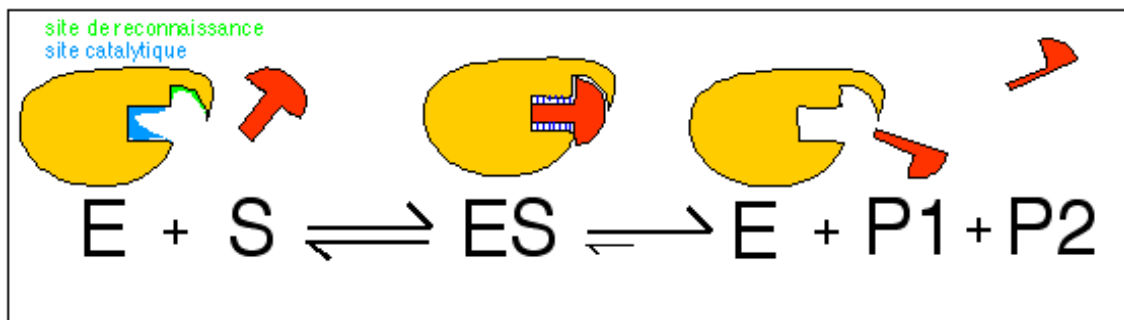


Figure 13: Illustration de la catalyse enzymatique

I.5. Transestérification de l'huile végétale

La transestérification de l'huile végétale permet d'obtenir des mono esters d'acide gras et le glycérol. Les mono esters d'acide gras obtenus peuvent être utilisés comme biodiesel ou pour la fabrication des produits alimentaires, pharmaceutiques ou cosmétiques. Ces esters d'acide gras peuvent être obtenus à partir de l'huile végétale qui contient des acides gras[127]. Ce produit peut ainsi être obtenu par une transestérification directe des triglycérides ou par une estérification des acides gras. La première méthode est la plus utilisée. Les huiles les plus souvent utilisées sont l'huile de jatropha ou l'huile de palme, les graisses d'animaux, les huiles usagées, l'huile de colza, l'huile de soja et l'huile de tournesol. Lorsque la réaction de transestérification s'effectue avec le méthanol, on parle de méthanolyse et lorsque c'est l'éthanol, on parle d'éthanololyse [128]. La figure 14 ci-dessous donne le mécanisme de transestérification de l'huile végétale avec un alcool en présence d'un catalyseur.

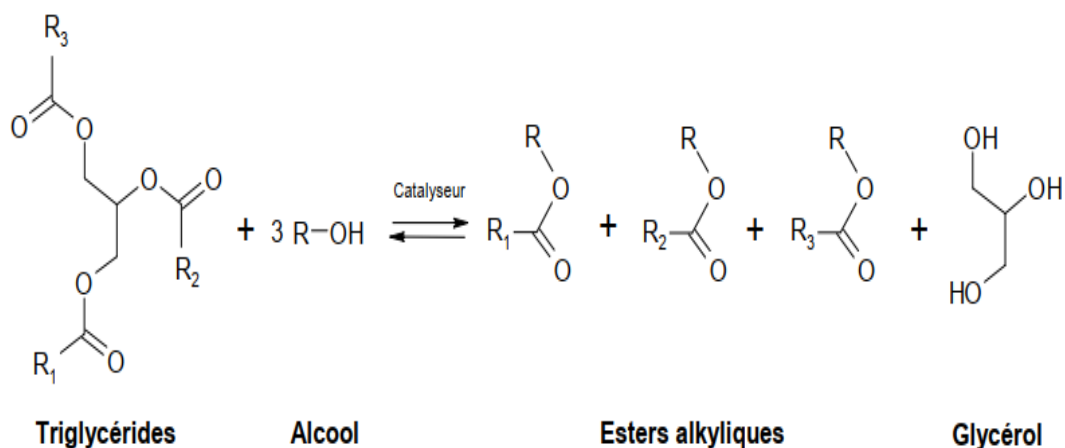


Figure 14: Réaction de la transestérification catalytique de l'huile végétale.

Cette réaction de transestérification se déroule en trois réactions successives. On obtient d'abord le diglycéride, suivi du monoglycéride et enfin le glycérol. A chaque étape, une molécule d'ester d'acide gras est formée. Les produits de la réaction de transestérification forment deux phases bien distinctes en fin de réaction. L'une est l'ester d'acide gras et l'autre le glycérol. La quantité de glycérol produite lors de cette synthèse est négligeable devant celle de l'ester/biodiesel[128]. Ainsi, pour 10 g d'huile, on obtient 10g d'ester d'acide gras et 0.1g de glycérol lorsque la réaction est totale. Pour favoriser ainsi cette transformation, l'alcool doit être en excès dans le milieu réactionnel. Le glycérol obtenu lors de la réaction de transestérification a plusieurs usages dont voici quelques uns [129-131]:

- Pharmacie : il est utilisé comme hydratant, il améliore l'ontuosité et la lubrification des préparations pharmaceutiques(suppositoires, sirops contre la toux) ;
- Cosmétique : il sert d'agent hydratant, solvant et additif de lubrifiant. Il a meilleur goût et est plus soluble que le sorbital qu'il remplace (dentifrice, rouge à lèvres, bain de bouche) ;
- L'alimentation : il est utilisé comme humectant (pour retenir l'humidité), solvant (émulsifiant, stabilisant et épaississant) ;
- Industrie chimique : il est un réactif de base pour la synthèse de nombreux produits chimique comme le CO, H₂, le carbonate de glycérol, des polymères

I.5.1. Catalyse de la réaction de transestérification

Les réactions de transestérification peuvent se dérouler suivant trois types de catalyse :

- La catalyse enzymatique ;
- La catalyse homogène ;
- La catalyse hétérogène.

I.5.1.1. Catalyse enzymatique

Dans la catalyse enzymatique, la lipase est l'enzyme le plus utilisé pour les réactions de méthalolyse et d'éthanololyse. Elle permet de faire des réactions de transestérification en milieu aqueux ou non aqueux. Malgré le fait que la lipase permet d'obtenir des rendements d'éthanololyse de 97% et offre des avantages de régénération et de réutilisation du catalyseur immobilisé dans le réacteur, l'enzyme peut facilement être désactivé en présence d'un composé polaire tel que l'eau ou l'éthanol. De plus, le coût de ces catalyseurs enzymatiques est bien plus élevé que les catalyseurs chimiques conventionnels [128, 132, 133]. Ceci limite ainsi son usage à l'échelle industrielle.

I.5.1.2. Catalyse homogène

La catalyse homogène est celle la plus utilisée pour faire la transestérification du triglycéride avec l'alcool car elle peut se dérouler à basse température et le coût du catalyseur s'avère moins élevé que celui des catalyseurs homogène et enzymatique. Dû à l'effet corrosif des catalyseurs acides, ils sont peu utilisés à l'échelle industrielle pour cette catalyse[134]. Les catalyseurs acides les plus utilisés pour faire la transestérification du triglycéride sont :

- Les acides de Bronsted comme HCl, H₂SO₄ ;
- Les acides de Lewis (AlCl₃ et ZnCl₂) ;
- Les complexes métalliques acides comme le 3-hydroxy-2-méthyl-4-pyrone, Sn, Pb, Hg.

L'avantage de l'usage des catalyseurs acides est qu'ils ne forment pas le savon comme ses homologues basiques. Ils sont le plus utilisés à l'échelle industrielle pour la transestérification des triglycérides, des acides gras et des huiles de fritures usagées. La transestérification des triglycérides avec les acides comme catalyseurs exige des conditions de réaction peu douces qui sont une forte température (>100°C) et un temps de réaction élevé (plus de 3h). L'une des principales difficultés des catalyseurs acides résultent du fait qu'il est difficile de le retirer du milieu réactionnel et encore plus de le régénérer[135].

Dans la catalyse homogène basique de la transestérification des triglycérides, les catalyseurs les plus utilisés sont :

- Les catalyseurs basiques non-ioniques comme la pyridine, les amines (NEt₃, HNEt₂, H₂NCH₂CH₂OH et H₂NCH₂CH₂NH₂) ;
- Les catalyseurs basiques (NaOH, KOH), les alkoxydes (MeONa, EtONa) ou les carbonate, les bicarbonates et les phosphates.

Ces catalyseurs donnent de bons rendements à des conditions douces avec l'éthanol ou le méthanol. De plus, ils sont moins corrosifs que leurs homologues acides. Cependant, les contraintes liées à l'utilisation de KOH ou NaOH sont dues à la formation du savon en présence d'acides gras libres. Ce qui rend plus difficile la séparation et la purification des esters obtenus. De ce fait, avant l'usage de ces catalyseurs dans la transestérification de l'huile végétale, il est nécessaire de préchauffer l'huile afin de détruire les acides gras libres avant l'insertion du catalyseur et de l'alcool. La température et le temps au bout duquel tous ces acides gras peuvent être éliminés restent encore un défi. L'autre inconvénient de l'usage de ce catalyseur est qu'il est difficile de le séparer du milieu réactionnel et par conséquent de le réutiliser[136, 137].

I.5.1.3. Catalyse hétérogène

L'usage des catalyseurs acides lors de la transestérification des triglycérides réside dans le fait qu'il est facile de le retirer du milieu réactionnel par une simple filtration. De plus, leur durée de vie est élevée selon le catalyseur. Leurs usages à l'échelle industrielle résultent dans le fait qu'après filtration, ils peuvent être réutilisés plusieurs fois avant la désactivation [138]. Cette catalyse exige moins de catalyseur et par conséquent, elle entraîne un coût de production et de traitement bas. Le procédé de transestérification des triglycérides en présence d'un catalyseur hétérogène est plus sûr, moins coûteux et plus respectueux de l'environnement [134, 139]. Ces catalyseurs peuvent être acides ou basiques. Le tableau ci-dessous donne à titre d'exemple, les catalyseurs solides (acides ou basiques) les plus en vue lors de la transestérification des huiles végétales.

Tableau V: Exemple de catalyseurs solides acide/ basique.

Catalyseurs acides	Catalyseurs basiques
<ul style="list-style-type: none"> - Zéolides acides, zéolithes échangeurs de protons (H-MOR, H-MFI, H-FAU et H-BETA), des complexes La/Zéolithe béta ; - Les hétéroployacides : $H_nXM_{12}O_{40}$ (avec X=P, Si et M=Mo, W) et les sels ; - Les oxydes métalliques : ZnO_2 (TiO_2/ZnO_2, Al_2O_3/ZnO_2, K_2O/ZnO_2) et SnO. - Les résines échangeurs d'ions 	<ul style="list-style-type: none"> - les zéolithes échangeuses de cation basique fort ; - les hydrotalcites de Mg-Al et Li-Al ; - les oxydes alcalino-terreux ; - les sels métaux immobilisés ; - les oxydes basiques ; - les complexes metal/I2

Les catalyseurs hétérogènes permettent, dans des conditions optima de synthèse, d'obtenir des rendements supérieurs à 95%. Mais seulement, le coût de synthèse de ces catalyseurs est très élevé par rapport à ses homologues homogènes. Pour pallier à ces problèmes, le défi de nos jours est d'utiliser les catalyseurs disponibles. C'est à titre que les zéolithes naturelles, les cendres volcaniques et l'argile sont des exemples de catalyseurs solides utilisés pour cette transestérification [140-142].

I.5.2. Paramètres influençant la transestérification du triglycéride

I.5.2.1. Rapport molaire huile/alcool

Pour une réaction de transestérification du triglycéride normal, il faut 1 mole de triglycéride et 3 moles d'alcool afin d'obtenir 3 moles d'ester d'acide gras et 1 mole de glycérol. Lorsque l'alcool est présent dans le milieu réactionnel en quantité insuffisante, la réaction est orientée dans le sens de la formation du triglycéride. Mais lorsque l'alcool est en quantité élevée, la réaction est plutôt déplacée dans le sens de la formation de l'ester et du glycérol. Cependant, une quantité excessive d'alcool dans le milieu réactionnel induit l'obtention du glycérol riche en alcool[143, 144].

I.5.2.2. Agitation

Peu de travaux ont étudié l'effet de l'agitation sur la réaction de transestérification de l'huile végétale. Pourtant elle joue un rôle primordial dans la phase de démarrage. Cependant, l'agitation mécanique est plus importante que l'agitation magnétique puisqu'elle permet d'obtenir des rendements plus élevés[145].

I.5.2.3. Température de réaction et la pression

Les réactions de transestérification sont généralement produites à une température proche de celle de la température d'ébullition de l'alcool utilisée. Elle est de 65°C et 78°C pour le méthanol et l'éthanol respectivement. Les faibles températures ont un incident sur la vitesse de la réaction qui est ralentie en début de réaction. Mais elle n'a pas d'effet sur l'équilibre thermodynamique en fin de réaction[146]. En effet, plus la température du milieu réactionnel est proche de la température d'ébullition de l'alcool, plus le rendement est élevé et une faible pression atmosphérique contribue à l'obtention de ce résultat[147].

I.5.2.4. Temps de réaction

Le temps de réaction est un paramètre qui influence la réaction de transestérification du tri glycérol. En effet, lorsque le temps de réaction est insuffisant, il se forme des intermédiaires réactionnels qui sont le mono glycéride et des di glycérides. La réaction de transestérification commence très rapidement et donne un rendement de 80% en 30 min et après 1 h, on obtient un taux de conversion de 93 à 98% des triglycérides en ester[138]. Mais ce temps de réaction varie selon la composition du mélange réactionnel (masse du catalyseur, ratio huile/alcool, température)[148].

I.5.2.5. Masse du catalyseur

En catalyse hétérogène, la masse du catalyseur a un effet sur la conversion du triglycéride en ester. En effet, ces catalyseurs constituent des sièges de sites actifs. Un nombre de sites actifs insuffisant provoquera une conversion incomplète du triglycéride en biodiesel. Cependant, un taux élevé en sites actifs pourrait engendrer un encombrement stérique au sein du mélange réactionnel, et diminuer ainsi le rendement de la réaction. Pour certains catalyseurs qui forment la même phase avec les réactifs, il se pose un problème de séparation des produits en fin de réaction car ils réagissent avec les réactifs. C'est le cas de la soude. Lorsqu'elle est en excès, il forme avec les acides gras/ester d'acide qui se trouvent dans le milieu réactionnel, le savon qui encombre à la fois le glycérol et le biodiesel[149]. Pour certains chercheurs, la quantité du catalyseur utilisée doit être proportionnelle au ratio huile/ alcool. Ils montrent à cet effet dans leurs travaux qu'une quantité de 1% (de la masse de l'huile) de catalyseur est suffisante pour transformer l'huile de coton et l'huile de soja en biodiesel[150].

I.6. Pyrolyse ou craquage thermique des matières plastiques

I.6.1. Définition

La pyrolyse des déchets plastiques est un procédé qui permet de transformer les matières plastiques en carburant. En effet, la matière plastique est chauffée en absence d'oxygène à une température comprise entre 350 et 900°C. Le produit obtenu à la fin de ce processus est composé d'une fraction noire non volatile appelée talc et d'un autre volatile. Ce produit volatile après condensation, donne la paraffine, l'iso paraffine, les oléfines, le naphène et les produits aromatiques. Toutefois, ces produits obtenus dépendent de la composition de la matière plastique et des conditions du processus de pyrolyse. Cependant, ce processus nécessite un temps de synthèse et des températures élevées. De plus, le talc loin d'être un produit peu nuisible à l'environnement est le plus souvent dans les proportions 60 à 80 % du produit final et donc un taux de conversion faible des matières plastiques en hydrocarbure.

Le craquage thermique des matières plastiques se déroule en plusieurs étapes : initiation, propagation et terminaison. La première étape est une scission radicalaire la liaison C-C de la longue chaîne du polymère sous l'effet de la température où on obtient des radicaux primaires. Il s'ensuit alors une propagation qui conduit à la formation de l'éthène. A faible température, il se produit, une réaction intramoléculaire de transfert d'électron de façon à obtenir des radicaux secondaire et tertiaire stables. Les radicaux stables obtenus conduisent à la formation des alcanes à haute température au fur et à mesure que la réaction se déroule. La terminaison constitue une réaction entre les radicaux primaires qui se trouvent dans le mélange réactionnel vers la fin de la réaction. Le mécanisme réactionnel de craquage se trouve dans la figure 15[151].

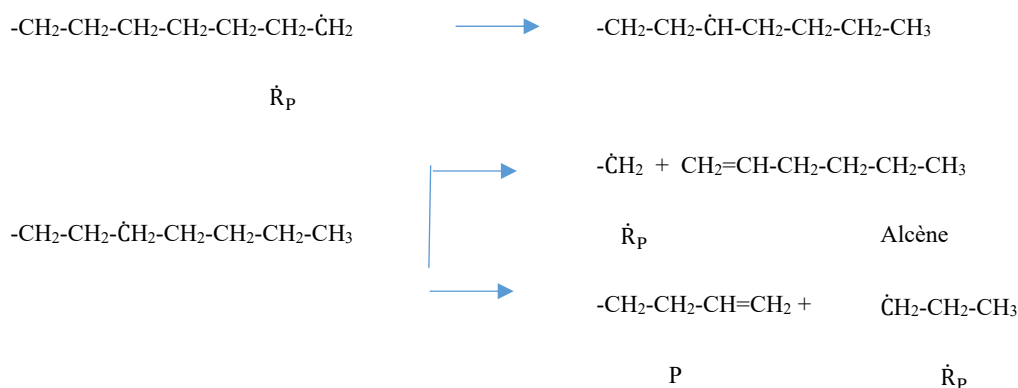
Initiation



Propagation



Transfert de l'hydrogène intramoléculaire



Transfert d'hydrogène intramoléculaire



Terminaison



Figure 15: Mécanisme du craquage thermique des matières plastiques

De nos jours, le défi est de faire une conversion des matières plastiques en carburant avec la production de peu de talc en temps court et à une température faible. Ce processus qui se déroule le plus souvent en présence d'un catalyseur est appelé pyrolyse catalytique.

I.6.2. Pyrolyse catalytique des matières plastiques

La pyrolyse catalytique des déchets plastiques consiste à faire la conversion de ceux-ci en carburant en présence d'un catalyseur. Le rôle du catalyseur dans ce processus consiste à réduire le temps de réaction et la température de synthèse tout en optimisant le rendement. Le

produit obtenu est plus fin. Cependant, le rendement de ce protocole de conversion dépend des paramètres expérimentaux qui sont : le type de matière plastique, le catalyseur, la dimension du catalyseur, le ratio catalyseur-polymère, la température de la réaction, le temps de réaction et le type de réacteur. La figure 16 ci-dessous est une illustration du mécanisme réactionnel de la pyrolyse catalytique des matières plastiques[152].

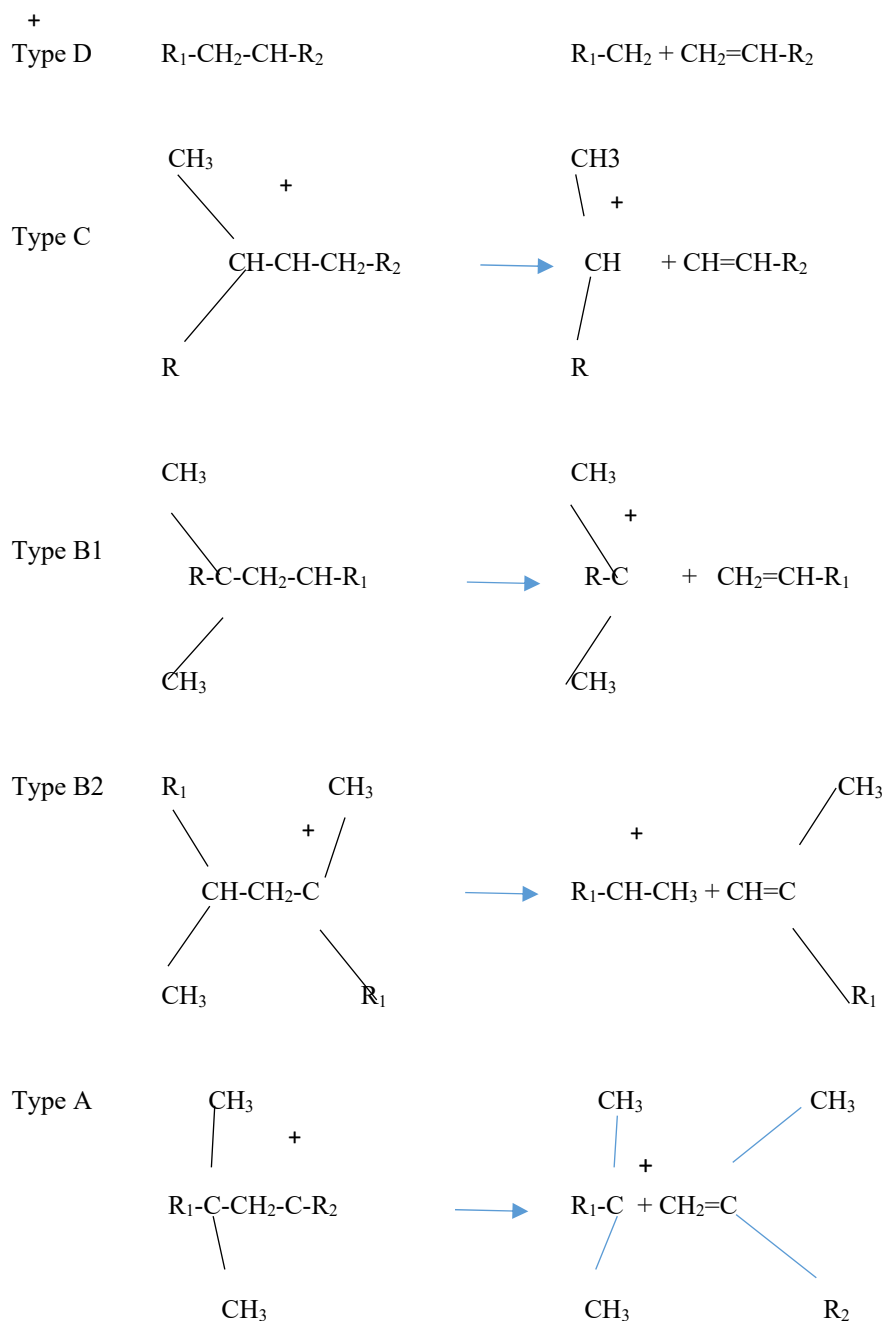


Figure 16: Mécanisme réactionnel de la pyrolyse catalytique des matières plastiques

I.6.2.1. Effet du catalyseur

Lors du craquage catalytique, on assiste à une rupture des liaisons moléculaires suivie d'une formation de nouvelles liaisons. La rupture de ces liaisons est favorisée dans le craquage catalytique des matières par des catalyseurs possédant des sites acides. Plus un catalyseur possède des sites acides, plus il est favorable à la conversion des matières plastiques en carburant[153].

Les catalyseurs de base zéolitique du fait de leur forte acidité, sont de bons catalyseurs pour la conversion des matières plastiques en carburant par rapport à ses homologues non zéolitiques.

I.6.2.2. Effet du mode de contact du catalyseur

Il existe deux modes de contact :

- (1) Le catalyseur est mélangé avec la matière plastique avant la pyrolyse
- (2) La matière plastique est volatilisée et le catalyseur est ainsi inséré dans ce circuit dégrade la vapeur. Le nouveau produit de distribution est alors obtenu.

Cependant, le mode de contact n'influence pas le rendement de cette réaction chimique[154].

I.6.2.3. Effet du ratio polymère-catalyseur

Akpanudoh et al ont conclu lors de l'étude de l'influence de ce paramètre dans la conversion des matières plastiques en carburant qu'un taux élevé de ce rapport n'augmente pas le rendement du produit obtenu. Mais ils montrent qu'un ratio 4 :1 est suffisant pour cette conversion [155]. Dans le même sens, Gulab et collaborateurs montrent qu'une faible quantité de catalyseur convertie idéalement les matières plastiques en carburant à haute température [156].

I.6.2.4. Effet de la température

La pyrolyse des matières plastiques se déroule à haute température. Ceci a pour effet de rompre les liaisons des molécules de la macromolécule et donc de former de petites molécules. L'augmentation de la température va favoriser ce processus et ainsi, on obtiendra progressivement de petites molécules ou des molécules gazeuses. Le produit liquide ainsi obtenu sera de faible quantité. En présence d'un catalyseur, l'effet de l'augmentation de la température est insignifiant sur le rendement en produit liquide et d'autres produits.

I.6.2.5. Effet de la vapeur de gaz du milieu réactionnel

La nature du gaz inerte injecté n'affecte pas considérablement la qualité du produit final mais le modifie légèrement. Le plus souvent, le diazote est utilisé pour retirer le gaz primaire qui se trouve dans le réacteur afin de réduire au minimum les réactions secondaires. Ceci favorise un meilleur rendement en liquide. Une grande quantité de gaz injectée conduit à une forte évaporation du liquide qui se retrouve le plus souvent dans le condensa. Ce qui réduit considérablement le rendement en produit final. [156]

La conversion des matières plastiques en carburant est d'actualité. Plusieurs chercheurs s'investissent de nos jours pour trouver la meilleure méthode qui permet de convertir idéalement les déchets plastiques en carburant.

D'autres montrent selon leurs travaux que les zéolithes sont de bons catalyseurs pour la conversion des matières plastiques en carburant. Cependant, la zéolithe Y-REY donne un meilleur rendement [157]. En outre, certains estiment qu'une faible température ne favorise pas la dégradation des matières plastiques. Mais ils mentionnent que la présence du catalyseur réduit fortement la température de cette dégradation en comparaison à son homologue non catalytique. Toutefois, ce catalyseur permet de faire la synthèse d'un carburant à haute indice d'octane [158].

- Uddim et Collaborateur ont étudié l'effet du rapport Si/Al ou $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sur la transformation des matières plastiques en carburant. Ils montrent à cet effet que plus le rapport Si/Al est élevé, plus on assiste à une meilleure conversion des matières plastiques en carburant. Cette bonne conversion se justifie par l'obtention d'un carburant qui a un indice d'octane élevé et un taux de conversion élevé [159].
- Jan et Collaborateurs ont étudié l'effet d'un catalyseur non acide sur la transformation des matières plastiques en carburant. Ils montrent que ces catalyseurs ne convertissent pas idéalement ces matières plastiques en carburant. Ils obtiennent un taux de conversion faible [160].

A l'issue de ces observations, nous pouvons noter que des progrès significatifs sont obtenus de nos jours pour la conversion des matières plastiques en carburant. Mais la conversion des matières plastiques en carburant fait intervenir plusieurs facteurs. La nature de la matière plastique y joue un rôle très important car c'est elle qui détermine le type et le rendement du produit final obtenu. En effet, chaque matière plastique possède sa propre composition chimique qui est définie par ses conditions de synthèse. De ce fait, le polyéthylène ne possède pas la même composition chimique que le polychlorure de vinyle.

I.7. Généralités sur la méthode des plans d'expériences

I.7.1. Fondamentaux des plans d'expériences

La planification expérimentale se réfère au processus de conception, de planification, et d'analyse des expériences afin que des conclusions valides et objectives puissent être données de manière efficiente.

Au cours d'une expérience faisant intervenir à la fois plusieurs paramètres, la méthode conventionnelle et classique qui consiste à faire varier un facteur à la fois tout en maintenant les autres constants ne donne aucune explication sur l'effet combiné des facteurs impliqués dans cette expérience. De plus cette technique nécessite la réalisation de plusieurs expériences pour déterminer la (les) condition(s) optimale(s) recherchée(s) et par conséquent conduit à une perte excessive de temps et par-dessus tout, les résultats obtenus sont peu fiables [161, 162]. Heureusement, pour pallier à ce problème, la planification expérimentale utilisant la Méthode des Plans d'Expériences (MPE) a été mise sur pied. La MPE a pour but de minimiser le nombre d'expériences sans sacrifier la qualité des résultats, d'effectuer une étude complète de l'influence (individuelle et interaction) de tous les paramètres sur un processus donné et de leur optimisation [163]. Ceci par la recherche d'un modèle mathématique simple donnant une bonne représentation du phénomène étudié [164].

La procédure de conception d'un plan d'expériences est la suivante [165-167] :

- Concevoir une série d'expériences pour une mesure fiable et adéquate de la réponse d'intérêt.
- Développer un modèle mathématique donnant les meilleurs ajustements.
- Trouver l'ensemble des paramètres expérimentaux optimum donnant une valeur maximale ou minimale de la réponse d'intérêt et vérifier son adéquation par rapport au modèle.
- Représenter les effets directs et interactifs des facteurs à travers des graphes à deux ou à trois dimensions.

I.7.2. Terminologie utilisée dans la méthode des plans d'expériences

I.7.2.1. Facteurs ou variables indépendantes :

Il s'agit des variables expérimentales qui peuvent être changées indépendamment les unes des autres et qui ont une influence sur le phénomène étudié. Ceux-ci peuvent être contrôlables ou non. Si l'adsorption est le phénomène étudié par exemple, les facteurs peuvent être le pH, la concentration, la masse de l'adsorbant, la température, la vitesse d'agitation, etc.

I.7.2.2. Niveau de variable :

Ce sont les différentes valeurs que peuvent prendre un facteur d'une expérience donnée. Par exemple les variables concentration et pH peuvent prendre chacune trois valeurs : 40 ; 90 ; 140 ppm, et 2 ; 6 ; 10 respectivement pour la concentration et le pH.

I.7.2.3. Variables réelles et variables codées

L'utilisation des variables codées présente l'intérêt de pouvoir généraliser la théorie des plans d'expériences quels que soient les facteurs. Transformer les variables réelles en variables codées va permettre d'avoir pour chaque facteur le même domaine de variation (ou unités) et de pouvoir ainsi comparer entre eux l'effet des facteurs. La transformation se fait donc à l'aide de la formule suivante [168, 169].

$$x_i = \frac{(X_i - X_0)}{\Delta X} \quad (28)$$

X_i : variable naturelle du facteur i

x_i : variable codée du facteur i

X_0 : valeur au centre

ΔX : pas de variation du facteur i

I.7.2.4. Domaine expérimental

Il s'agit généralement de l'espace dans lequel l'étude doit être effectuée et il est le plus souvent délimité par les valeurs minimales (-1) et les valeurs maximales (+1) des facteurs étudiés. Un exemple de domaine d'expérimental est donné par le Tableau V ci-dessous.

Tableau VI: Exemple de domaine expérimental

Facteurs	Variable réelle	Unités	Niveau	
			-1	+1
Concentration	X_1	ppm	40	140
pH	X_2	/	2	10

I.7.2.5. Plan d'expérimentation

C'est l'ensemble des expériences définie par la matrice composée des différentes combinaisons de niveau des variables étudiées et faisant ressortir à la fois les variables réelles et les variables codées. Cette combinaison doit être appliquée expérimentalement pour obtenir des réponses. Le tableau VI donne un exemple de plan d'expérience.

Tableau VII: Exemple de plan d'expérience

N° expérience	X_1	X_2	x_1	x_2
1	140	10	+1	+1
2	40	10	-1	+1
3	140	2	+1	-1
4	40	2	-1	-1

I.7.2.6. Réponses ou variables dépendantes

Ce sont les valeurs obtenues après réalisation des expériences dictées par le plan d'expérience et est généralement noté Y . La relation entre les différents facteurs et la (les) réponse(s) est décrite par la relation suivante [170]

$$Y = f(x_1, x_2, \dots, x_k) + e \dots \dots \dots (29)$$

Où e est l'erreur résiduelle associée à l'expérience. Dans le cas d'une expérience d'adsorption, on peut avoir comme réponse la quantité adsorbée et le pourcentage d'adsorption.

I.7.2.6. Le modèle mathématique :

En l'absence de toute information sur la fonction qui lie la (les) réponse(s) aux facteurs, on se donne a priori une loi d'évolution dont la formulation la plus générale est la suivante :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i x_i + \sum_{i=1}^k a_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k a_{ij} x_i x_j + \varepsilon \dots \dots \dots (30)$$

Où, Y est la grandeur (réponse) à laquelle s'intéresse l'expérimentateur ; x_i et x_j représentent respectivement un niveau des facteurs i et j ; a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii} sont les coefficients du polynôme. Ce modèle est appelé le modèle a priori ou le modèle postulé. Les modèles établis sont des modèles de prévision valables dans le domaine d'étude, domaine que l'on doit toujours préciser. Ce ne sont pas des modèles théoriques basés sur des lois physico-chimiques ou mécaniques [164].

I.7.3. Plan de Box-Behnken

Le plan de Box-Behnken (PBB) est un modèle de second ordre rotatif ou presque rotatif basé sur le modèle factoriel incomplet à trois niveaux. Box et Behnken (1960) ont suggéré comment sélectionner les points du plan factoriel à trois niveaux tout en permettant une estimation efficace des coefficients du premier et second ordre du modèle mathématique de

plus, on peut, après conception du plan d'expériences, augmenter le nombre d'expériences sans que les résultats des essais précédents ne soient perdus [171].

Dans le plan de Box-Behnken, les points expérimentaux sont situés sur une hypersphère et équidistant du point central du domaine d'étude tel que le montre la Figure 17 qui représente un exemple de PBB à trois facteurs.

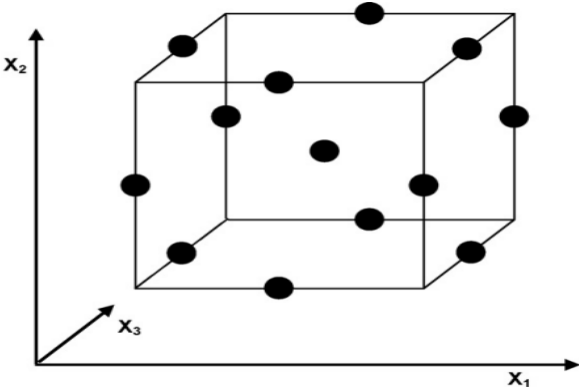


Figure 17: Cube définissant la zone expérimentale du PBB [172]

Dans ce plan, tous les niveaux des facteurs doivent être ajustés uniquement aux trois niveaux que sont -1, 0 et +1 et où le premier (-1) et le dernier (+1) niveau représentent respectivement les niveaux bas et haut tandis que, la valeur 0 représente le centre. Le nombre d'expérience (N) ainsi requis pour le développement du PBB est donné par l'équation 10 [165].

$$N = k^2 + k + C_0 \dots \dots \dots (31)$$

Où, k est le nombre de facteur et C_0 le nombre de point au centre et permet de déterminer l'erreur expérimentale et la reproductibilité des expériences.

Le principal avantage de ce plan est qu'il ne comprend pas beaucoup d'expériences comparé aux autres plans de surface de réponses (plan de composite centré et plan factoriel complet à trois niveaux) et ne contient pas de combinaison pour lesquelles tous les facteurs sont simultanément à leurs plus bas ou hauts niveaux. Ainsi, ce plan est utile pour des expériences qui ne se font pas dans les conditions extrêmes c'est-à-dire à l'extérieur de la sphère [172].

I.7.4. Analyse de la variance

L'analyse de la variance (ANOVA) est un outil essentiel dans la détermination de la signification d'un effet ou d'un modèle mathématique. Le principe de l'analyse de la variance est basé sur le calcul de l'écart total entre les différentes mesures y_i du plan d'expériences et la

moyenne de ces mesures. Cet écart se décompose en différentes composantes comme l'illustre la figure 18 [173].

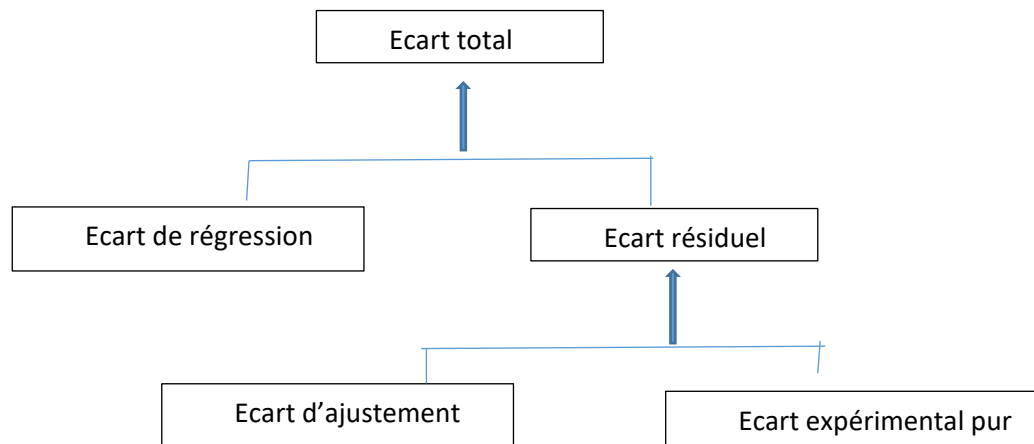


Figure 18 : Différents écarts.

Une partie de l'écart total est modélisable par le modèle mathématique, c'est l'écart de régression. Une autre partie de l'écart total n'est pas modélisable, c'est l'écart résiduel. Celui-ci correspond à la différence entre la réponse mesurée expérimentalement et la même réponse modélisée. Cet écart, considéré comme une erreur, est donc la somme de deux composantes : l'erreur expérimentale pure σ_i et l'erreur d'ajustement Δ_i . L'écart expérimental pur correspond à l'erreur aléatoire de l'expérimentation. Cet écart est dû au fait que si l'on répète un certain nombre de fois la même expérience, on obtiendra à chaque fois une mesure y_i de valeur différente. L'écart dû au manque d'ajustement correspond à un choix inadapté du type de modèle postulé.

L'ensemble de l'analyse de la variance et les différentes relations utilisées sont donnés dans le tableau IX où y_i est la valeur de la i ème réponse, \bar{Y} la moyenne des réponses du plan, η_i la réponse prédite d'après le modèle mathématique pour la i ème expérience, y_i^0 une mesure au centre du domaine, \bar{Y}^0 la moyenne de l'ensemble des expériences au centre du domaine et n_0 le nombre d'expériences répétées au centre du domaine d'étude.

Tableau VIII : Analyse ANOVA sur l'ajustement du modèle.

	Somme des carrés (notée SS)	Degré de liberté (noté ν)	Variance (%) notée (V)	F	P
Ecart total	$SS_{tot} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{Y})^2$	$\nu_{tot} = n-1$	$V_{tot} = \frac{SS_{tot}}{\nu_{tot}}$	•	•
Ecart résiduel	$SS_{res} = \sum_{i=1}^n (\eta_i - y_i)^2 = \sum_{i=1}^n e_i^2$	$\nu_{res} = n-\nu_{modèle}$	$V_{res} = \frac{SS_{res}}{\nu_{res}}$		
Ecart de régression	$SS_{reg} = SS_{tot} - SS_{res}$	$\nu_{reg} = p-1$	$V_{reg} = \frac{SS_{reg}}{\nu_{reg}}$	F1	P1
Ecart expérimental pur	$SS_{exp} = \sum_{i=1}^{n_i} (y_i^0 - \bar{Y}^0)^2$	$\nu_{exp} = n_0 - 1$	$V_{exp} = \frac{SS_{exp}}{\nu_{exp}}$	F2	P2
Ecart d'ajustement	$SS_{aju} = SS_{res} - SS_{exp}$	$\nu_{aju} = \nu_{res} - \nu_{exp}$	$V_{aju} = \frac{SS_{aju}}{\nu_{aju}}$		

I.7.4.1. Probabilité P

La statistique la plus importante dans le tableau de l'analyse de la variance est la valeur de P. Cette valeur peut prendre des valeurs comprises seulement entre 0 et 1. Si elle est inférieure à 0.05, on conclut que l'effet est significatif et si elle est inférieure à 0.01, il est possible de conclure que le facteur est hautement significatif.

I.7.4.2. Coefficients de détermination (R^2 , $R^2_{ajusté}$)

On définit le coefficient de détermination R^2 comme étant la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle seul. Ce coefficient est donné par la relation ci-dessous :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\eta_i - \bar{Y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{Y})^2} \quad (32)$$

Le R^2 est donc une mesure de la qualité du modèle qui prend des valeurs comprises entre 0 et 1. S'il est proche de 1, le modèle permet de retrouver les valeurs des réponses mesurées. S'il est égal à 0, le modèle n'explique rien.

- On définit de la même façon le coefficient de détermination ajusté R^2_{aju} comme étant la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle seul,

relativement aux degrés de liberté correspondants. L'expression de R^2_{aju} est donnée par :

$$R^2_{aju} = 1 - \frac{\frac{\sum_{i=1}^n (n_i - y_i)^2}{n - v_{mod\grave{e}}}}{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n - 1}} \quad (33)$$

Du fait de la prise en compte des degrés de liberté, on a toujours $R^2_{aju} \leq R^2$.

1.7.5. Validation du modèle

Dans la pratique, trois méthodes de validation sont utilisées :

- Test de signification globale de la régression (Test de validation 1).
- L'analyse du manque d'ajustement (Test de validation 2).
- L'utilisation de points tests.

1.7.5.1. Test de validation 1

La qualité globale du modèle mathématique ajustée permet de savoir si ce modèle résume correctement les résultats des essais du plan d'expériences et si cela aide la comparaison de la variance attribuable à la régression de la variance résiduelle, au moyen du test de Fisher, pour ce faire, on calcule ainsi.

$$F^1 = \frac{SS_{reg}/v_{reg}}{SS_{res}/v_{res}} \quad (34)$$

Avec

Y valeur moyenne des réponses mesurées, v_{reg} : nombre de degrés de liberté (ddl) associé à la somme des carrés des écarts à la moyenne de la régression, v_{res} : nombre de degrés de liberté associé à la somme des carrés des résidus.

La valeur de ce rapport doit être supérieure à la valeur critique de Fisher à un niveau de confiance supérieur à 95% ($F_{0,05}(v_{reg}, v_{res})$) pour que la régression soit significative.

1.7.5.2. Test de validation 2

Il nécessite une analyse de la variance qui consiste à évaluer et comparer entre elles les variances du manque d'ajustement, expérimentales et résiduelles. Ces variances ont, en

désignant par v le nombre de degrés de liberté associé à une somme de carrés (SS), les expressions suivantes :

- Variance résiduelle SS_{res}/v_{res}
- Variance expérimentale SS_{exp}/v_{exp}
- Variance du manque d'ajustement SS_{aju}/v_{aju}

La somme des carrés de la variance due au manque d'ajustement (SS_{aju}) et le nombre de degrés de liberté (v_{aju}), qui lui est associé sont calculés par : $SS_{aju} = SS_{res} - SS_{exp}$ $v_{aju} = v_{res} - v_{exp}$

Le modèle est validé si la variance due au manque d'ajustement, est non significative, c'est-à-dire si la valeur du rapport F définie par :

$$F^2 = \frac{SS_{aju}/v_{aju}}{SS_{exp}/v_{exp}} \quad (35)$$

Est inférieure à la valeur critique de Fisher : $F_{0,05}(v_{aju}, v_{exp})$.

I.7.5.3. Validation par les points tests

Elle consiste à réaliser des expériences supplémentaires en des points situés à l'intérieur du domaine d'étude, et à comparer les valeurs mesurées à celles calculées à partir du modèle. Ce dernier est validé si les différences ($y_i - \eta_i$) entre les valeurs mesurées y_i et calculées η_i ne sont pas statistiquement significatives. [173]

Chapitre II : MATERIEL ET METHODES

Ce chapitre décrit les différents matériels, les réactifs chimiques, ainsi que les procédures expérimentales utilisés pour atteindre les objectifs. Ces procédures comprennent : la collecte et la purification de l'argile, la synthèse des différents adsorbants et des zéolithes. Une description des différentes techniques d'analyse utilisées et enfin les applications de ces matériaux à l'adsorption des ions cuivre en solution aqueuse, à l'optimisation de la transestérification catalytique de l'huile de friture usée et enfin, à la pyrolyse catalytique du polyéthylène haute densité.

II.1. Réactifs chimiques

Les noms des réactifs qui ont été utilisés dans le cadre de ce travail se trouvent dans le tableau IX ci-dessous. En dehors du méthanol qui a fait l'objet d'une purification, les autres ont été utilisés en l'état d'achat.

Tableau IX: Réactifs chimiques utilisés

Noms	Formule chimique	Origine
Baryum chlorure	BaCl ₂	Riedel-de-Haën
Sodium hydroxyde	NaOH	Sigma-Aldrich
Méthanol	CH ₃ OH	DBH
Hexane	C ₆ H ₁₂	Merck
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	Riedel-de-Haën
Cuivre sulfate penta hydraté	CuSO ₄ , 5H ₂ O	Sigma-Aldrich
Acide chlorhydrique	HCl	Riedel-de-Haën

II.2. Collecte et purification de l'argile

A ma connaissance, l'argile utilisée dans le cadre de ce travail n'a jamais fait l'objet d'une caractérisation. Ce matériau a été prélevé à Akilbenza, un village de l'Arrondissement de Nguélémdouka, Département du Haut-Nyong, Région de l'Est. Ce matériau argileux a été prélevé à 1.5 m du sol. Le site de prélèvement correspond aux coordonnées géographiques 12°55'47.271 E et 4°20'13.454N. La figure 19 nous situe le site de prélèvement de ce matériau.

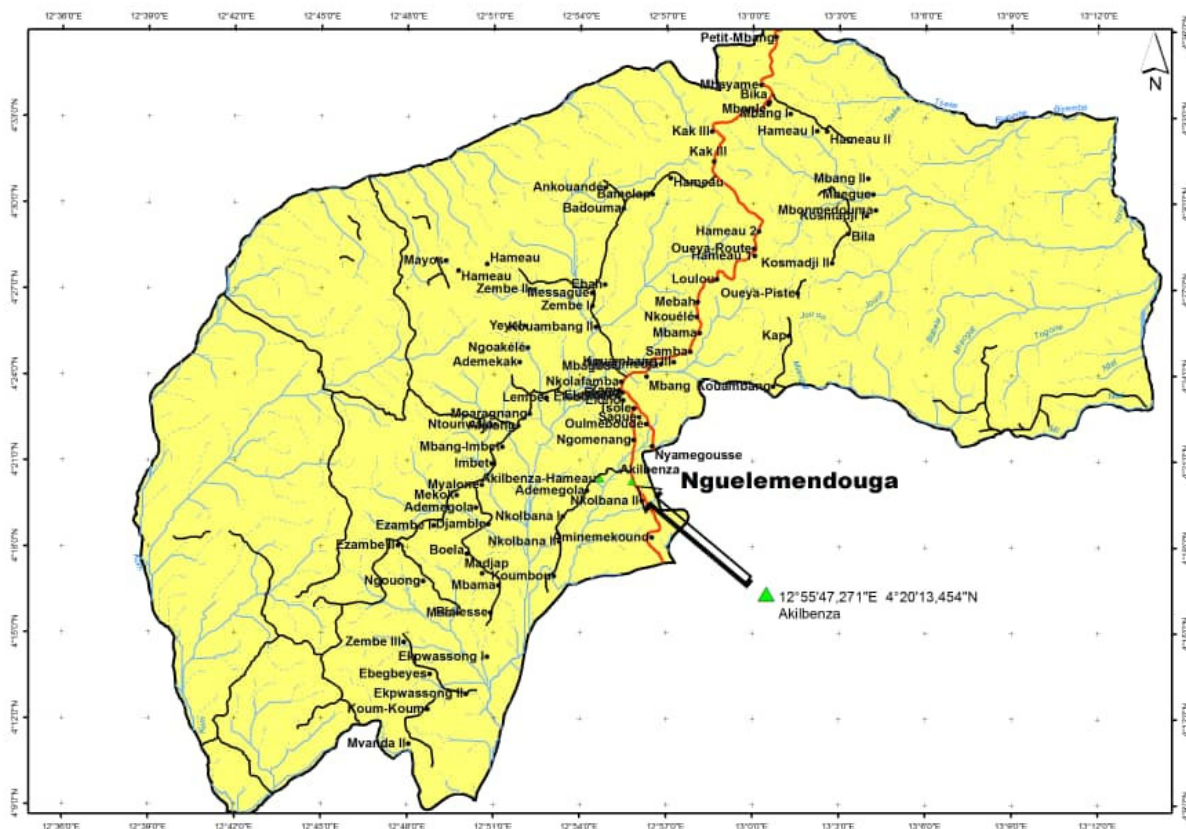


Figure 19: Localisation du site de prélèvement de l'argile Akil.

Une fois prélevé, l'échantillon d'argile a été lavé à l'eau puis séché et une fraction inférieure à $2\mu\text{m}$ a été retenue selon la méthode de Stoke. Notons tout de même qu'aucun agent chimique n'a été utilisé lors de ce lavage. L'argile obtenue à la fin de ce processus de lavage a fait l'objet de plusieurs analyses qui sont la DRX, la fluorescence X, la SEM, l'IR/ATER et EDX.

II.3. Synthèse des zéolithes

La synthèse des zéolithes à partir de l'argile d'Akilbenza comme précurseur s'est déroulée en plusieurs étapes qui sont :

- Collecte et purification de l'échantillon d'argile ;
- Metakaolinisation et la déalumination de l'échantillon d'argile ;
- Synthèse des différents types de zéolithe.

II.3.1. Metakaolinisation du kaolin

La production du metakaolin s'est effectuée en une seule étape. Selon certains chercheurs, le metakaolin s'obtient à une température comprise entre $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ [174].

Au-delà de cette température, le kaolin se transforme en mulite qui n'est pas favorable à la synthèse des zéolithes.

Pour ce travail, nous avons prélevé une masse de 300 g de l'échantillon d'argile qui a ensuite été mise au four puis portée à une température de 830°C à une vitesse de 10 °C /min. Une durée de 3h à cette température a été suffisante pour obtenir le métakaolin. Le produit obtenu à la fin de ce processus a fait l'objet d'une caractérisation et c'est ce dernier qui a été utilisé comme réactif pour la synthèse des zéolithes.

II.3.2. Déalumination du kaolin

La déalumination a été réalisée pour un mélange de 150 g d'argile avec 250 ml d'une solution d'acide sulfurique 10 M. Le bécher muni d'un système reflux a été agité à une température constante de 90°C. Après un temps d'agitation de 10h, l'échantillon fut refroidi à la température ambiante et séparé de l'eau par sédimentation. Le produit obtenu a été lavé à l'aide de l'eau distillée jusqu'à ce que tous les ions sulfate disparaissent de ce produit. Le test au chlorure de baryum (0.1 M) qui donne un précipité blanc de sulfate de baryum nous a permis de confirmer la fin du lavage. L'absence de précipité blanc marque ainsi la fin du lavage. Le produit obtenu à la fin de ce processus a été séché puis stocké dans un tube en plastique pour diverses analyses et usages.

II.3.3. Synthèse de la zéolithe de type L, A

Cette synthèse a été réalisée à l'aide du metakaolin. L'hydroxyde de sodium a été utilisée comme source de sel alcalin et le metakaolin comme source d'aluminium et de silicium.

Pour cette synthèse, nous avons introduit 30 g de metakaolin dans une solution de 250ml d'hydroxyde de sodium (10M) contenu dans un erlen meyer en pyrex. Le mélange ainsi obtenu a été mis sous agitation à une température de 25 °C pendant 10h. Le mélange homogène obtenu fut laissé pendant 24h dans un tube en téflon pour favoriser la formation du gel de germination. Après 24h, le tube en téflon fermé contenant la solution d'alumino-silicate a été mis dans une étuve à 90°C. Après 4jours de cristallisation, ce flacon a été retiré de l'étuve. Il s'en est suivi par des opérations de lavage à l'eau distillée jusqu'à obtenir un pH= 10. Il fut donc séché, puis conservé dans un tube en plastique pour diverses manipulations.

Afin de réduire le temps de cristallisation, nous avons étudié l'influence du temps de cristallisation sur la synthèse de ces zéolithes. Les compositions du milieu réactionnel ont été les mêmes que la réaction précédente. Les temps de cristallisation utilisés sont 1, 2, 3 et 4 jours.

Les produits obtenus à la fin de ce processus de synthèse ont fait l'objet des analyses suivantes la DRX, la fluorescence X, la SEM, la BET, EDX et l'IR.

II.3.4. Synthèse de la zéolithe de type Y

Pour la synthèse des zéolithes de type Y, nous avons utilisé le metakaolin comme source d'aluminium et le metakaolin déaluminé comme source de silice. La synthèse des zéolithes de type Y comme mentionnée plus haut se déroule en trois principales étapes qui sont la synthèse du gel de germination (1), la synthèse du gel de croissance (2) et la synthèse de la zéolithe, mélange entre (1) et (2).

II.3.4.1. Synthèse du gel de germination

Le gel de germination a été préparé à l'aide de 75 ml d'une solution aqueuse de soude 10 M. une masse de 7.51 g de metakaolin a été introduite dans 20 ml de cette solution de soude et ensuite mis sous agitation pendant 1h de temps. Ce mélange constitue la solution (1). De même dans un autre erlenmeyer contenant 55 ml de solution de NaOH 10M, on a introduit 15,36 g de metakaolin dealuminé. Ce second (2) mélange a aussi été agité pendant 2 heures de temps sous une température de 90°C. La solution (1) a donc été introduite lentement dans la solution (2) sous forte agitation. Cette troisième solution a été mise sous agitation pendant 1h de temps puis le contenu de l'erlenmeyer en pyrex a ensuite été introduit dans un tube en téflon pour laisser séjourner pendant 24 h afin de permettre aux liaisons chimiques de se former de nouveau. Le produit ainsi contenu dans le flacon en téflon constitue donc le gel de germination.

II.3.4.2. Synthèse du gel de croissance

Pour cette synthèse, une masse de 13,77 g de metakaolin a été introduite dans 42,5 ml d'une solution de NaOH 10 M. Le tout dans un erlenmeyer en pyrex, ce mélange (1) a été mis sous agitation pendant 1h. La solution riche en silice quant à elle a été préparée en introduisant 28,146g de metakaolin dealuminé dans 100 ml d'une solution de NaOH 10M. Ce second (2) mélange a été mis sous agitation pendant 2h à une température de 90°C. La solution (1) fut introduite lentement dans la solution (2) sous forte agitation pendant 1h. Cette troisième solution constitue donc le gel de croissance.

II.3.4.3. Synthèse de la zéolithe

Le gel de germination a donc été introduit lentement et sous forte agitation dans le gel de croissance. Le mélange obtenu fut agité pendant 24h sous une température de 90°C, puis inséré dans un tube en téflon et mis dans une étuve pour la cristallisation. La température et le temps de cristallisation étaient de 100°C et le temps de cristallisation de 4 jours.

Afin de réduire le temps de cristallisation, nous avons recommencé le même processus que celui précède en faisant varier le temps de cristallisation de 1 à 4 jours. Les produits obtenus ont fait l'objet des analyses DRX, EDX, IR/ATER, SEM, BET et la fluorescence X.

II.4. Caractérisation des matériaux préparés

Les différents matériaux obtenus lors de ce travail de thèse ont fait l'objet de plusieurs analyses. Les phases cristallines de ce matériau ont été déterminées par la diffractométrie aux rayons X. Les fonctions chimiques qui se trouvent à la surface de ces matériaux ont été déterminées par la Spectroscopie à Transformée de Fourier. La composition chimique de chaque matériau par fluorescence X, la détermination de la morphologie de chaque matériau par la microscopie à balayage électronique, la détermination des éléments chimiques par EDX, la détermination de la surface chimique par l'adsorption du diazote sur chacun de ces matériaux et la chromatographie en phase liquide haute performance couplée au spectre de masse a été utilisée pour l'analyse du biodiesel obtenu à la fin de la pyrolyse catalytique. Ci-dessous se trouvent le principe de fonctionnement des équipements utilisés et la méthode d'analyse de nos échantillons.

II.4.1. Diffractométrie aux rayons x

La DRX est un important outil de caractérisation largement utilisé pour connaître les phases cristallines présentes dans un matériau ou les composés à structures cristalline. Il constitue un test utilisé pour confirmer les caractéristiques structurales d'un produit car elle donne de manière précise les points particuliers des échantillons sous investigation[175]. La DRX est basée sur la diffraction des rayons X par la matière et particulièrement lorsque celle-ci est cristallisée.

La diffraction des rayons X est une diffusion élastique qui donne des interférences. Cette méthode utilise un faisceau de rayon X (figure20) qui, en contact avec le cristal, est renvoyé dans des directions spécifiques sous forme de taches concentriques circulaires qui sont déterminées par la longueur d'onde des rayons X et par les dimensions d'orientation du réseau cristallin[176].

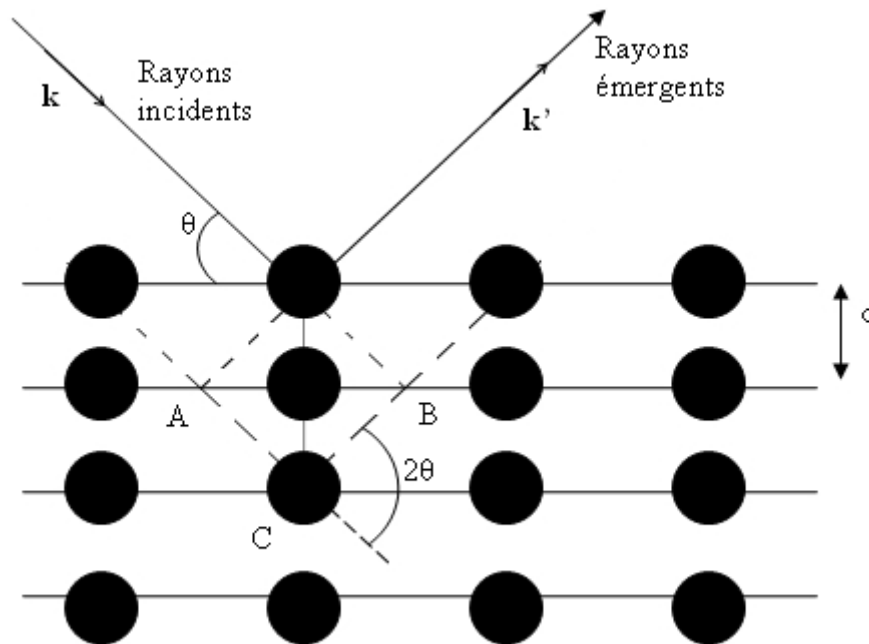


Figure 20: Orientation des faisceaux de rayon X dans une structure cristalline

La mesure de l'angle et de l'intensité des rayons diffractés à l'aide de la loi de Bragg permet d'obtenir les dimensions de la maille cristalline, les symétries de la structure cristalline ou groupe d'espace et une image tridimensionnelle de la densité électronique dans la maille. A partir de cette densité, la position moyenne des atomes du cristal formant le motif cristallin peut être déterminée ainsi que la nature de ces atomes, les liaisons chimiques, l'agitation thermique et d'autres informations structurales. La technique de détermination des phases cristallines du cristal est différente de celle de la poudre cristalline [177]. La figure 21 donne une image de l'appareil qui a été utilisé pour faire mes analyses.

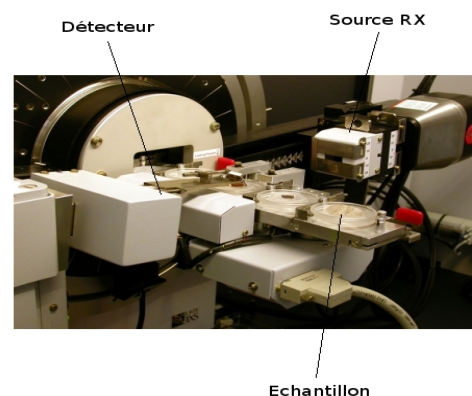
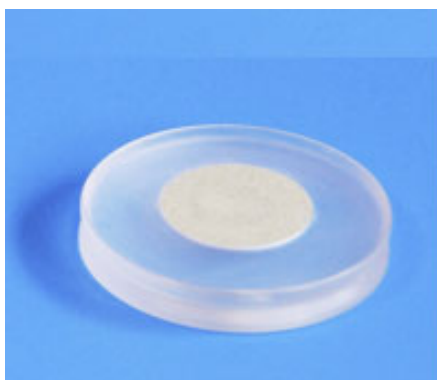


Figure 21: Vue du dispositif d'analyse de DRX

Pour l'analyse de chacun de nos matériaux, une masse de 20mg en poudre fut déposée sur une nacelle conçue à cet effet (fig 21). La matière cristalline a été montée sur le

diffractomètre. L'ensemble est fixé sur une tête goniométrique, ce qui a permis de faire tourner le cristal dans les trois dimensions et ainsi de faire varier l'angle Θ . Pour le cas d'espèce, nous avons fait varier l'angle de balayage de 5° à 80° . Par ailleurs, la vitesse d'analyse et l'angle de balayage sont définis dans un logiciel conçu à cet effet et installé dans un ordinateur. Cet appareil donne pour chaque phase cristalline identifiée sur le matériau un pic et par conséquent un diagramme représentant toutes les phases cristallines de l'échantillon en question.

Une fois le diagramme obtenu pour chaque échantillon, on compare les positions des angles et les intensités des pics observés avec ceux de la base de données (Power Diffraction Data) qui contient plus de 600 000 diagrammes de référence. A travers cette base de données, on peut ainsi vérifier le résultat de synthèse (bonne phase cristalline, présence d'impureté...) ou confirmer que l'on a obtenu un nouveau matériau.

II.4.2. Microscopie à balayage électronique

Le microscope à balayage électronique est une technique qui sert à déterminer les caractéristiques microstructurales des matériaux. L'usage des images de la microscopie à balayage électronique est primaire dû à sa haute résolution, avec des valeurs allant de 25 à 50 Å. En somme une image tridimensionnelle peut être obtenue à l'aide de la MEB [178].

Le principe de fonctionnement de la MEB est simple. Un faisceau d'électrons est projeté sur l'échantillon à analyser et l'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. A chaque point d'impact, correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée[179].

Pour chaque échantillon que nous avons analysé à travers cette méthode, les poudres ont été au préalable mises dans un plot puis le tout inséré dans une étuve portée à 110°C pendant 24h. Les analyses au microscope à balayage électronique ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique Model Quanta 2000-Philips dont la résolution est de l'ordre du nanomètre.

Le microscope à balayage électronique que nous avons utilisé pour obtenir les images était couplé à un microanalyseur EDX. Il possède un détecteur de rayon X qui permet de collecter les photons produits par le faisceau d'électrons primaires. La zone analysée est donc celle qui est parcourue par le faisceau. Lorsqu'on est en mode formation d'image, il est possible

de stopper le balayage et donc d'analyser une position bien définie. Avec le signal obtenu du détecteur à cette position et à travers l'énergie des photons, il est possible de tracer un histogramme avec en abscisse les énergies des photons et en ordonnée le nombre de photons reçus. Le temps nécessaire pour acquérir un spectre de bonne qualité est d'environ 2 minutes. L'interprétation du spectre est facilitée par une base de données qui contient pour chaque élément les énergies et les intensités des raies qu'il produit.

II.4.3. Réflectance Totale Atténuée (ATR)

La réflectance Totale Atténuée est une technique en spectroscopie infrarouge ou en spectroscopie à Transformée de Fourier qui permet de déterminer les liaisons chimiques d'un échantillon et par ricochet ses fonctions chimiques. Le principe des dispositifs ATR est de faire subir au faisceau optique plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal parallélépipédique (25x10x2 mm), transparent en IR mais d'indice de réfraction n_2 élevé (ZnSe, TlBr, AgCl, diamant...) et dans la plupart des cas, supérieur à celui de l'échantillon (n_1) [180]. La figure de principe de cette méthode se trouve dans la figure 22.

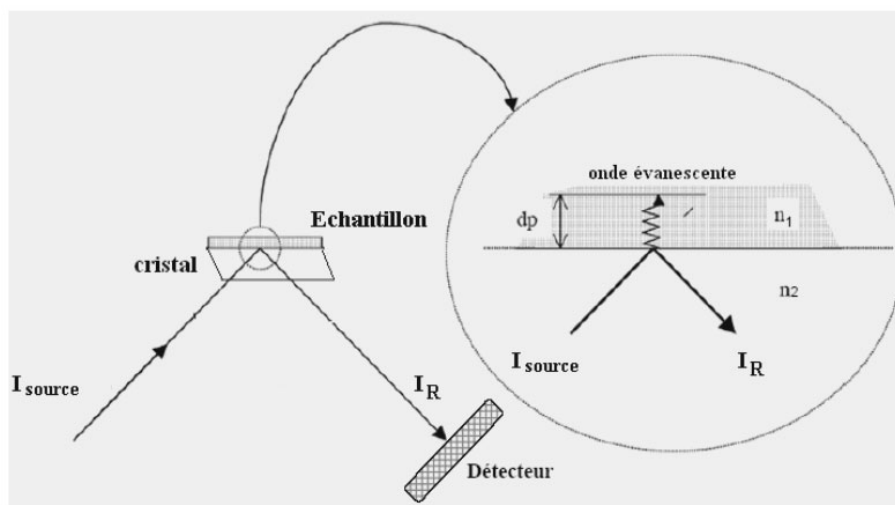


Figure 22: Principe de réflexion totale atténuée

En première approximation, d'après la loi de Descartes, le faisceau IR initial d'intensité (source) traverse le cristal et subit une réflexion totale à l'interface cristal-échantillon puis est dirigé vers le détecteur (transformée de Fourier) qui est un dispositif capable de convertir le signal obtenu en un spectre. En réalité, le phénomène est perturbé par l'existence d'une onde progressive appelée évanescente. Celle-ci pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon se trouvant en contact direct avec le cristal et peut être absorbée : une partie de l'énergie est retenue et la réflexion totale est atténuée. L'intensité de la lumière réfléchiée I_R est mesurée par un détecteur de réflexion. On appelle I_0 l'intensité réfléchiée par un matériau non absorbant pris

comme référence. La réflectance R est $R=IR/I0$. % R : Pourcentage de réflexion[181]. En pratique, de multiples réflexions internes sont utilisées pour amplifier l'intensité d'absorption comme le montre la figure 23.

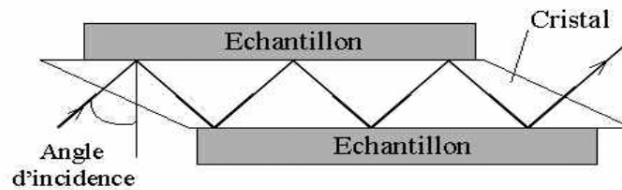


Figure 23: Cristal multi-réflexion atténuées

La technique ATR est idéal pour les échantillons solides et liquides. Les avantages de cette méthode sont[182] :

- Préparation de l'échantillon minimale,
- Nettoyage de l'accessoire simple et rapide,
- Possibilité d'étudier les échantillons directement dans leur état naturel (sans préparation préalable),
- Technique très reproductible : analyse quantitative, à condition de ne pas réclamer des sensibilités très importantes,
- Cellules ATR capables de travailler en température ou sur des produits corrosifs (acides, peroxydes...).

Tous les échantillons qui ont fait l'objet de cette analyse ont subi des radiations électromagnétiques comprises entre 400 et 4000 Cm^{-1} . La partie du spectre la plus riche en information et la plus accessible du point de vue expérimental est celle de l'infrarouge moyen dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 2,5 et 25 μm [183].

II.4.4. Spectroscopie de fluorescence des rayons X

La spectrométrie de fluorescence X (FX, ou XRF pour X-ray fluorescence) est une technique permettant l'analyse élémentaire, c.-à-d. que l'on peut savoir quelle quantité on a de tel ou tel élément, mais on ne sait pas sous quelle forme chimique. Cette technique utilise des phénomènes physiques qui ont été découverts et développés dans le domaine de la physique quantique (effet photoélectrique, émission spontanée, diffraction des rayons X). Cette technique repose sur le principe qui suit [184].

Lorsque les atomes d'un échantillon sont irradiés par un rayonnement X primaire à haute énergie, des électrons sont éjectés sous forme de photoélectrons. On a alors un déficit en

électrons sur un ou plusieurs couches électroniques. L'atome devient alors un ion, il est dans un Etat instable. Pour retrouver une meilleure stabilité, le trou laissé sur l'orbitale va être comblé par un électron provenant d'une couche électronique plus extérieure. De telles transitions sont accompagnées par une émission d'énergie, sous forme d'un rayonnement X secondaire, c'est la fluorescence [184]. La figure 24 traduit le principe de fonctionnement du spectroscope à fluorescence X.

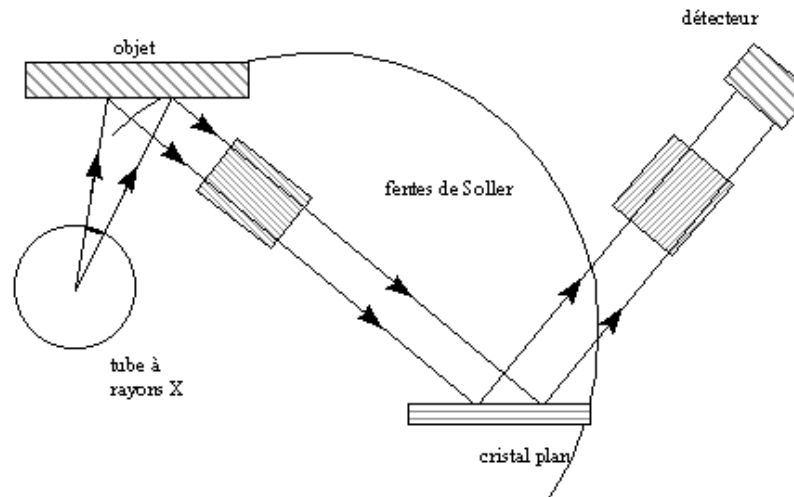


Figure 24: Schéma de principe de la fluorescence X.

Chaque valeur d'énergie émise est spécifique à chaque atome. Un détecteur placé au bout du processus permet d'amplifier l'énergie émise et un système de traitement muni d'un algorithme trace le spectre d'énergie des rayons fluorescent. Le spectre qui apparaît sur un écran contient donc des pics caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon analysé. On peut donc déterminer la nature de l'élément et la hauteur du pic permet de déterminer leur quantité[185]. Il existe plusieurs techniques d'analyse qui sont la méthode par perle fondue, la méthode par poudre pressée et la méthode au film mylar. Nos échantillons ont été analysés par la dernière méthode.

II.4.5. Chromatographie en phase gazeuse couplée au spectrophotomètre de masse (GC-MS)

La chromatographie gazeuse est une technique qui permet de séparer les constituants d'un mélange volatil à l'égard de deux phases, l'une stationnaire et l'autre mobile au moyen d'une colonne capillaire à température contrôlée. Des petites molécules constitutives du mélange qui ont des stades d'ébullition bas, descendent le long de la colonne plus rapidement que les grandes molécules qui ont des températures d'ébullition hautes. Le spectroscope de

masse placé au bout de ce dispositif permet d'identifier les différents produits dans leur spectre de masse. Chaque molécule chimique possédant un spectre de masse unique, l'on peut alors comparer ceux obtenus de ce spectre avec ceux de la base de données. La quantification est parfois possible.

L'analyse GC-MS peut être utilisée pour les liquides, les gaz et les solides. Les échantillons de liquide sont directement injectés dans le GC-MS, les gaz à l'aide des seringues étanches sont directement introduits dans la colonne. Les solides quant à eux sont pyrolysés ou subissent une extraction au solvant avant d'être introduits dans la colonne.

Le mélange du composé est entraîné par un gaz vecteur vers une colonne chromatographique placée dans un four à thermostat dans lequel s'opère une séparation sélective. Le spectromètre de masse placé au bout de cette chaîne ionise les molécules éluées et analyse donc les ions qui en sont issus par une détermination de leur masse. Comme mentionné plus haut, la base de données qui se trouve dans son algorithme permet d'identifier la nature de la substance et même la quantité. La figure 25 est une vue du schéma de principe de cet appareil.

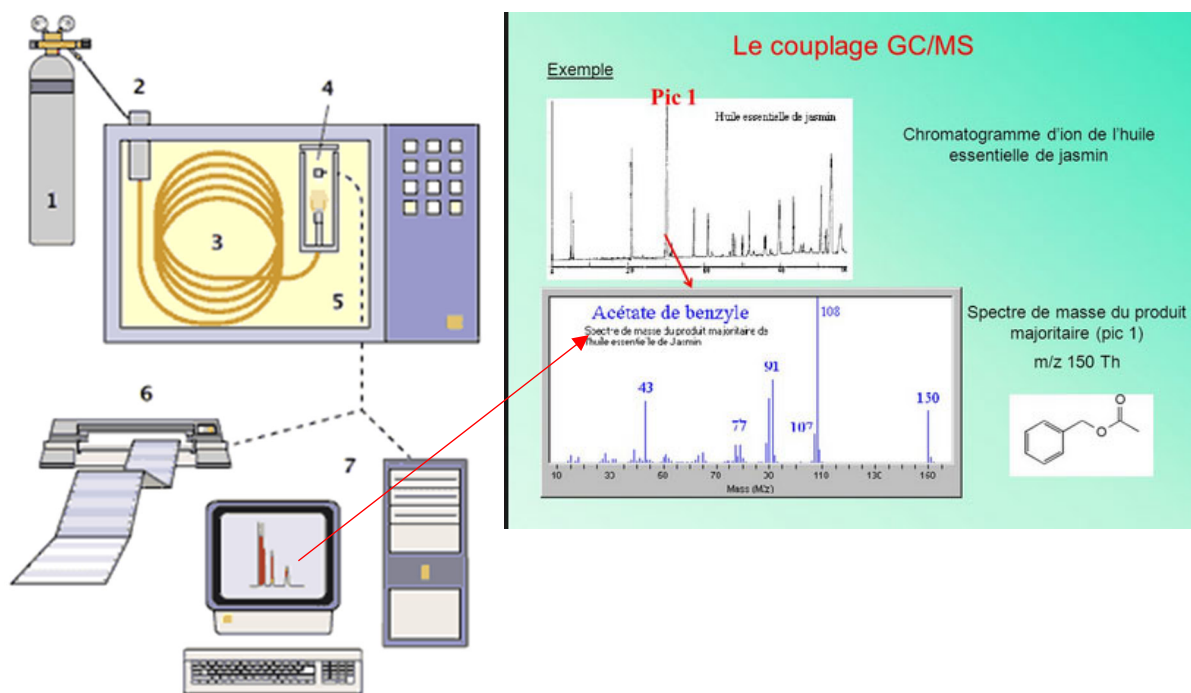


Figure 25: Schéma de principe de la chromatographie en phase gazeuse couplée au spectre de masse

II.4.6. Adsorption des gaz

II.4.6.1. Mesure de la surface spécifique

La connaissance de la Surface Spécifique, appelée aussi « Aire Massique », est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide, quels que soient les domaines d'application : catalyseurs, produits pharmaceutiques, PVC, noir de carbone, charbons actifs. Elle contribue à améliorer le contrôle de la réactivité d'un échantillon lorsque celui-ci sera mis en présence d'autres matériaux, car la vitesse de réaction varie avec l'état de division des matériaux[186].

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise. Le principe physique, universellement reconnu pour la détermination de l'aire massique, est basée sur l'adsorption de gaz à basse température. Les gaz le plus souvent utilisés sont le diazote, l'hélium, le dioxyde de carbone et le krypton[187].

La surface spécifique d'une poudre est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en relation avec sa pression à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous une pression atmosphérique normale. Les informations sont interprétées selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET) qui est celui le plus répandu. Il consiste à déterminer la quantité de gaz nécessaire pour former une couche de molécules autour de l'échantillon solide. La section des molécules étant une caractéristique propre pour chaque gaz, il est alors possible de déterminer la surface totale du solide. L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide dite BET est la suivante [186]:

$$\frac{P}{V(P_o-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1) P}{V_m C P_o} \quad (36)$$

P: pression saturante;

P: pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'essai

V: volume de vapeur absorbée par gramme de solide à la pression P

V_m: volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbat

C: constante caractéristique du système gaz-solide étudié

$$\text{Le tracé de } \frac{P}{P_o-P} = f\left(\frac{P}{P_o}\right) \quad (37)$$

Permet de trouver V_m et C . Une fois le volume V_m est connu, la surface spécifique est obtenue par l'équation :

$$S_{BET} = \frac{V_m N_a \sigma}{22,414 m} \quad (38)$$

S_{BET} : surface totale de l'échantillon ($m^2.g^{-1}$)

N_a : nombre d'Avogadro ($6,0224.10^{-24} mol^{-1}$)

σ : surface occupée par une mole d'adsorbat à 77 °K (m^2)

m : masse d'échantillon

Afin de déterminer la surface spécifique de nos matériaux, nous avons procédé pour chaque échantillon à une opération de dégazage (0.5g de chaque échantillon) qui permet non seulement de déshydrater chacun d'eux, mais également d'éliminer certaines molécules gazeuses présentes dans les pores. Pour cette opération, une journée de dégazage a été suffisante. Il s'en est suivi par l'adsorption du diazote sur ceux-ci. Mais au préalable à travers le logiciel qui gère cet appareil de mesures, certains paramètres y ont été enregistrés, il s'agit entre autres de la température, la pression, le modèle d'isotherme etc. A cet effet, ceux de BET et BJH ont été validés. Une journée de 24h de plus a été suffisante pour obtenir la surface spécifique et la porosité de nos matériaux.

II.4.6.2. Evaluation de la porosité

L'évaluation de la porosité a été réalisée par la méthode de Barrett, Joyner et Halenda (BJH), (1951).

La méthode de BJH permet de connaître le volume mésoporeux de l'échantillon et l'aire de la surface équivalente et également d'accéder à la détermination du spectre de mésoporosité. La présence de mésopores (diamètre compris entre 20 et 500 Å) se traduit par l'existence d'une hystérèse à la désorption. Cette méthode permet également d'obtenir une distribution des volumes poreux en fonction du rayon poreux. Celle-ci repose uniquement sur les deux hypothèses suivantes : la géométrie décrivant le pore est cylindrique, la quantité d'adsorbat en équilibre avec la phase gazeuse est liée à l'adsorbant par deux mécanismes : l'adsorption physique sur les murs des pores et la condensation capillaire (équation de Kelvin). L'étude de la mésoporosité se fait à partir de l'isotherme de désorption du gaz et repose en partie sur l'équation de Gibbs-Thomson ou loi de Kelvin-Laplace :

$$\ln \frac{p}{p_o} = - \frac{2\gamma V_L}{RT} X \frac{\cos \beta}{r_K} \quad (39)$$

Où γ est la surface tension superficielle du liquide ; β est l'angle de contact entre le ménisque et la surface ; V_L est le volume molaire du liquide et r_K est le rayon de Kelvin.

II.4.7. Détermination du pH du point zéro charge

Le pH de point zéro charge (pHPZC) d'un matériau adsorbant est une caractéristique très importante de celui-ci car il détermine le pH auquel la charge nette de surface est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout lorsque des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Il est déterminé en introduisant dans différents erlenmeyers 0,1 g d'adsorbant préalablement séché et 20 mL d'une solution décimolaire de NaCl. Le pH des solutions est ajusté entre 2 et 11 (pHi) à l'aide d'un pH-mètre (Insmark IS128, Chine) en utilisant les solutions décimolaires de NaOH et de HCl, puis mis sous agitation pendant 48 heures à température ambiante [188]. Au terme de l'agitation, les solutions sont filtrées et le pH des filtrats sont mesurés (pHf). La différence entre les pH initiaux et finaux ($\Delta pH = pHi - pHf$) est tracée en fonction de pHi. Le point d'intersection entre la courbe et l'axe des abscisses correspond au pHPZC [189].

II.5. Applications

II.5.1. Adsorption des ions cuivre

Dans le cadre de ce travail les différents matériaux obtenus ont été utilisés pour faire l'adsorption des ions cuivre en solution aqueuse. L'argile, le metakaolin, le metakaolin déaluminé, la zéolithe de type L,A et la zéolithe de type Y ont à cet effet été utilisés comme adsorbants afin d'évaluer leur performance d'adsorption.

L'adsorption des ions cuivre par chaque adsorbant a été étudiée en faisant varier le temps de réaction, la masse de l'adsorbant, le pH et la concentration initiale des ions cuivre. Le batch est le mode d'adsorption utilisé. Il consiste à introduire une masse de l'adsorbant dans la solution contenant le polluant. L'erlenmeyer étant fermé, on le dépose sur un agitateur magnétique. Ce mélange est ainsi agité au temps voulu et à une température fixe. Après un temps d'agitation, on arrête la réaction chimique et on filtre la solution. La concentration résiduelle ou l'absorbance est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre.

II.5.1.1. Etude de l'influence des facteurs

Les effets du temps de contact, du pH de la solution synthétique, de la masse de l'adsorbant et de la concentration initiale en ions cuivre ont été étudiés. L'effet de la température

initiale a été étudié pour évaluer son importance dans ce processus d'adsorption et d'évaluer la quantité d'énergie requise pour adsorption maximale. Le Tableau IX résume la gamme dans laquelle tous ces paramètres ont été étudiés.

Tableau X: Paramètres expérimentaux utilisés pour les expériences d'adsorption

Paramètres	Gamme
Température	298-338 ± 2 °K
pH des solutions	2 – 4,5
Concentration en ion cuivre	400 – 2000 mg.L ⁻¹
Temps d'agitation	0 – 60 min

Les valeurs de la quantité adsorbée (q_e) et le pourcentage (R) d'adsorption sont donnés par les formules suivantes.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} \times V \quad (40)$$

$$R = \frac{(C_i - C_e)}{C_e} \times 100 \quad (41)$$

Où C_i et C_e (mg. L⁻¹) sont respectivement les concentrations en ions nitrate avant et après adsorption, V (L) le volume de la solution initiale d'ions nitrate et m (g) la masse d'adsorbant utilisée

II.5.1.2. Etude cinétique et de l'équilibre d'adsorption

Le Tableau X donne les différentes formes non linéaires des modèles d'isothermes d'équilibres utilisés dans le présent travail. L'isotherme de Langmuir est basée sur les suppositions selon lesquelles : Chaque site d'adsorption ne peut fixer qu'une seule entité, les entités adsorbées sont liées à la surface à des sites spécifiques et localisés, l'énergie d'adsorption d'une entité est la même pour tous les sites, l'adsorption se fait en monocouche, il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées [99]. L'isotherme de Freundlich suppose que l'adsorption a lieu sur une surface hétérogène qui a différentes énergies d'adsorption [99]. L'isotherme de Temkin suppose que l'énergie d'adsorption de toutes les molécules décroît linéairement avec les couches ceci due aux interactions adsorbat-adsorbat et l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison [190].

Tableau XI: Modèles d'isothermes utilisés dans le présent travail

Modèles	Equations	Références
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	[99]
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	[191]
Temkin	$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e$	[192]
Redlich-Petersen	$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^g}$	[193]

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le transfert du soluté de la phase liquide à la phase solide. Cette étude a été effectuée en utilisant différents modèles dont les formes non linéaires sont présentées dans le Tableau XI. Le modèle cinétique de pseudo-premier-ordre, est basé sur la capacité d'adsorption du matériau étudié, car il considère que le processus est du premier ordre par rapport à la concentration en sites libres [190]. Le modèle cinétique de pseudo-second-ordre considère que l'adsorption présente un ordre partiel 2 par rapport aux sites libres. Le modèle de diffusion intra-particulaire est utilisé pour prédire si la diffusion intra-particulaire est l'étape limitante du processus d'adsorption [194]. Le modèle d'Elovich est généralement employé pour expliquer le mécanisme de chimisorption et il est recommandé pour les systèmes hautement hétérogènes [195].

Tableau XII: Modèles cinétiques utilisés dans le présent travail

Modèles	Equations	Références
Pseudo-premier-ordre	$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)]$	[112]
Pseudo-second-ordre	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$	[165]
Diffusion intra-particulaire	$q_t = k_{ip} t^{0.5} + C_i$	[165]
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$	[166]

En se rapportant à la littérature, la transformation des données expérimentales ($q_e = f(C_e)$ et $q_t = f(t)$) par linéarisation conduit très souvent à un changement important de la structure des erreurs dues aux équations mathématiques appliquées, ce qui rend le choix du modèle

d'isotherme / cinétique biaisé [195, 196]. Il est donc plus commode d'utiliser la régression non-linéaire car la modélisation est réalisée sur des données expérimentales brutes sans aucune transformation au préalable. Dans cette étude, la régression non-linéaire a ainsi été appliquée en utilisant la fonction *Solver* du logiciel Microsoft Excel 2016. Le meilleur ajustement des résultats expérimentaux a été évalué en utilisant le coefficient de corrélation (R^2), la somme de la racine carrée des erreurs ($RMSE$) et le test du Chi-carré non linéaire (χ^2). Une grande valeur R^2 (ou de faibles valeurs de $RMSE$ et de χ^2) donne le meilleur ajustement et la similarité entre le modèle et les données expérimentales. Les formules de calcul respectives de R^2 , $RMSE$ et χ^2 sont données par les équations les suivantes [197]:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{n=1}^n (q_{e.exp,n} - q_{e.pre,n})^2}{\sum_{n=1}^n (q_{e.exp,n} - \bar{q}_{e.exp,n})^2} \quad (42)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^n (q_{e.exp,n} - q_{e.pre,n})^2}{n-1}} \quad (43)$$

$$\chi^2 = \sum_{n=1}^n \frac{(q_{e.exp,n} - q_{e.pre,n})^2}{q_{e.exp,n}} \quad (44)$$

La modélisation de l'isotherme d'adsorption est un moyen qui permet de comprendre les interactions entre adsorbant adsorbant. Afin de déterminer ces interactions, les formes non linéaires des isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Redlich Petersen ont été utilisées. Les quantités adsorbées théoriquement par ces modèles ont été calculées à partir des données expérimentales obtenues de l'étude de l'influence de la concentration initiale sur l'adsorption des ions cuivre. Le sous menu SOLVEUR contenu dans MICROSOFT EXCEL a été utilisé à cet effet. De ces résultats, nous avons tracé les courbes $f(C_e) = Q_e$ dans une même figure ainsi que celle obtenue à partir des données expérimentales. Par ailleurs, pour chacun de ces modèles, le sous menu SOLVEUR de EXCEL nous a permis de calculer son coefficient de corrélation R^2 , l'erreur relative et les autres constantes caractéristiques de chaque modèle d'isotherme.

II.5.1.3. Etude thermodynamique

L'étude thermodynamique a été faite en utilisant les résultats issus de l'étude de l'influence de la température sur l'adsorption des ions cuivre sur chaque adsorbant (Akil, Met-Akil, Met-Déa, L,A, NaY). Pour chaque adsorbant, les valeurs de ΔG° , ΔH° et ΔS° ont été déterminées en utilisant les équations ci-dessous :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k, \ln k = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}, \text{ et } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ, \ln k = f\left(\frac{1}{T}\right), k = \frac{Q_e}{C_e} \quad (45)$$

Q_e et C_e représentent la quantité adsorbée et concentration du polluant restante en solution à l'équilibre pour chaque température de la réaction. La valeur de R utilisée est $8,314 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Les grandeurs thermodynamiques permettent de se prononcer de manière générale sur le processus d'adsorption (énergie libre de Gibbs, ΔG°), l'état de désordre impliqué pour chaque type de réaction (ΔS°) et le type d'adsorption (ΔH°). Pour une physisorption, cette énergie (enthalpie ΔH°) de la réaction est comprise entre 0 et 40 kJ/mol et pour une chimisorption, elle se situe entre 80 et 400 kJ/mol.

II.5.2. Optimisation de la transestérification catalytique de l'huile friture usagée

L'étude de l'effet catalytique des matériaux obtenus a été réalisée sur la transestérification de l'huile végétale. A cet effet, la zéolithe L, A et la zéolithe NaY ont été utilisées comme catalyseurs. Un screening a été réalisé dans le but de déterminer lequel de ces catalyseurs donnerait un meilleur taux d'avancement de la réaction. L'huile de friture utilisée provient du restaurant N°2 de l'université de Yaoundé 1. L'alcool utilisé ici est le méthanol. Les paramètres utilisés lors de cette catalyse sont le temps de contact, le ratio molaire huile/méthanol et la masse du catalyseur.

Avant d'effectuer les manipulations, l'huile et l'alcool ont été purifiées. L'huile a subi une double filtration et a séjourné à l'étuve à une température de 110°C pour éliminer les traces d'eau. Certaines propriétés telles que le taux d'impureté, le taux d'humidité et son indice d'acidité ont été déterminées. Cette huile purifiée a été conservée à l'étuve pour les différents usages. L'éthanol obtenu au marché Mokolo de Yaoundé a fait l'objet d'une distillation avant son usage.

II.5.2.1. Domaine expérimental de l'étude

Afin d'optimiser la réaction de transestérification de l'huile de palme usée, le plan de Box-Behnken a été utilisé pour les deux catalyseurs. Les domaines expérimentaux de cette étude sont donnés par les tableaux XII et XIII suivants et la réponse recherchée est le taux d'avancement de la réaction Y_1 et Y_2 pour les catalyseurs L,A et NaY respectivement.

Tableau XIII: Domaine expérimental pour la zéolithe L, A

Variables naturelles	Variables codées	Unités	Niveaux		
			- 1	0	+ 1
Rapport molaire	X_1	-	14/1	16/1	18/1
Temps	X_2	min	240	420	600
Masse du catalyseur	X_3	g	2,5	3,25	4

Tableau XIV: Domaine expérimental pour la zéolithe NaY

Variables naturelles	Variables codées	Unités	Niveaux		
			- 1	0	+ 1
Rapport molaire	A	-	14/1	16/1	18/1
Temps	B	min	240	420	600
Masse du catalyseur	C	g	2,25	2,875	3,5

II.5.2.2. Plans d'expériences et conditions expérimentales correspondantes

Le plan d'expérience précisément le plan de Box-Behnken (PBB), donnant les différentes combinaisons de niveau des variables (codées et non) est donné par le Tableau XIV. Ce plan a été généré par le logiciel Minitab 16 (Minitab 16 Inc., USA) et comprend 15 expériences dont les trois dernières sont les expériences au centre du domaine d'étude dont le but est de vérifier la reproductibilité des expériences. Il est à noter qu'afin de minimiser les erreurs systématiques, ces expériences ont été menées de manière aléatoire.

Tableau XV: Plan d'expériences et conditions expérimentales pour les zéolithes L, A et NaY

Zéolithes L, A	Variables codées			Variables réelles		
N° Exp.	X₁	X₂	X₃	Rapport molaire	Temps de réaction (min)	Masse du catalyseur(g)
1	-1	-1	0	14/1	240	3,25
2	1	-1	0	18/1	240	3,25
3	-1	1	0	14/1	600	3,25
4	1	1	0	18/1	600	3,25
5	-1	0	-1	14/1	420	2,50
6	1	0	-1	18/1	420	2,50
7	-1	0	1	14/1	420	4,00
8	1	0	1	18/1	420	4,00
9	0	-1		16/1	240	2,25
10	0	1	-1	16/1	600	2,50
11	0	-1	1	16/1	240	4,00
12	0	1	1	16/1	600	4,00
13	0	0	0	16/1	420	3,25
14	0	0	0	16/1	420	3,25
15	0	0	0	16/1	420	3,25

Zéolithes NaY	Variables codées			Variables réelles		
N° Exp.	A	B	C	Rapport molaire	Temps de réaction (min)	Masse du catalyseur(g)
1	-1	-1	0	14/1	240	2,875
2	1	-1	0	18/1	240	2,875
3	-1	1	0	14/1	600	2,875
4	1	1	0	18/1	600	2,875

5	-1	0	-1	14/1	420	2,250
6	1	0	-1	18/1	420	2,250
7	-1	0	1	14/1	420	3,500
8	1	0	1	18/1	420	3,500
9	0	-1		16/1	240	2,250
10	0	1	-1	16/1	600	2,250
11	0	-1	1	16/1	240	3,500
12	0	1	1	16/1	600	3,500
13	0	0	0	16/1	420	2,875
14	0	0	0	16/1	420	2,875
15	0	0	0	16/1	420	2,875

II.5.2.3. Mode opératoire

Après avoir établi la matrice et le plan de Box-Behnken, la première manipulation fut réalisée suivant le niveau d'expérience N°9 pour la zéolithe NaY et 13 pour la zéolithe L, A et en respectant le Protocole suivant pour NaY.

Une masse de 40 g de l'huile de friture usagée a été pesée à l'aide d'une balance électronique puis fut introduite dans un erlenmeyer puis chauffée au bain marie à une température de 50°C. Ensuite 24,31g de méthanol (correspondant à un rapport molaire méthanol/huile égale à 16/1) a également été pesée et introduite dans le ballon bicol ainsi que 2,250g de catalyseur (soit 8,75% de la masse d'huile), de même que le barreau aimanté ; l'ensemble a été ensuite rattaché au dispositif de chauffage à reflux à 45°C sous une agitation de 700 rpm pendant 30min. puis l'huile a été ajoutée d'un coup à travers la deuxième ouverture du ballon qui a été immédiatement refermée. La température, réglée à 70°C et une fois que le thermomètre a indiqué 70°C, le chronomètre a été enclenché. La réaction a duré 240min à la température maintenue à 70°C. Le dispositif expérimental du protocole est résumé par la figure 26 ci-après :



Figure 26: Dispositif expérimental de la réaction de transestérification

À la fin des 240min, le contenu du ballon a été filtré à l'aide du dispositif de filtration sous vide afin d'éliminer le catalyseur puis introduit dans une ampoule à décanter où il a séjourné pendant 24-48h. La figure 27 suivante montre son aspect.



Figure 27 : Dispositif de décanation

Après formation des deux phases, la partie inférieure est supposée être le glycérol brut. Il a été recueilli dans un petit flacon de 20 mL et le supposé biodiesel dans un flacon de 250mL. Le glycérol brut recueilli a ensuite été introduit dans un ballon monocol de 250 ml puis porté au rotavapeur à une température de 113°C pendant 1h et sous une agitation de 800rpm afin

d'éliminer l'eau et le méthanol. Les 14 réactions restantes pour chaque catalyseur ont été réalisées de façon aléatoire en respectant la matrice des plans d'expériences de Box-Behnken.

Les résultats obtenus après cette série d'expériences ont été compilés et soumis à une analyse de variance (ANOVA) afin de vérifier l'adéquation et la validité du modèle expérimental choisi, ceci toujours à l'aide du logiciel Minitab 16. Les courbes de contour (2-dimensions) et les surfaces de réponses (3-dimensions) ont été tracées à l'aide du logiciel graphique SigmaPlot 11 (Systat. Software Inc.).

II.5.2.4. Détermination du taux d'avancement expérimental de la réaction

La réaction de transestérification de l'huile végétale donne le plus souvent le biodiesel et le glycérol. Cependant, le méthyl ester (phase biodiesel) obtenu est plus souvent un mélange d'huile, d'alcool, de mono, bi et triglycéride qui nécessite le plus souvent l'usage de plusieurs méthodes de purification afin d'obtenir un produit presque pur. Toutes ces opérations ne sont pas sveltes pour ce qui concerne la détermination rapide du taux d'avancement de la réaction. C'est ainsi que de nouvelles approches déterminent ce dernier à partir du glycérol obtenu. Ce produit a la particularité d'être presque pur à la fin de cette réaction. Une simple analyse à travers la chromatographie liquide haute performance couplée au spectre de masse (HPLC) permet de l'identifier de même que la mesure directe de sa densité et de sa viscosité [198-201]. Les masses obtenues du glycérol nous ont permis de calculer les différents rendements via les formules :

$$R = \frac{m}{m'} \times 100 \quad (51)$$

Avec m = masse obtenue du glycérol

m' = masse attendue du glycérol

II.5.2.5. Caractérisation des réactifs et des produits obtenus

- **Détermination de la teneur en eau de l'huile de friture**

La teneur en eau est la quantité d'eau liquide contenue dans un échantillon de matière. Elle est donnée par la relation

$$W = \frac{\text{Masse matériau sec}}{\text{Masse matériau humide}} \times 100 \quad (46)$$

Le protocole expérimental est le suivant :

- Prendre un bécher sec, peser sa masse (m_0) ;

- Déposer le bécher sur la balance et y introduire une masse de 20 g de l'huile et noter $m_1 = m_0 + 20\text{g}$;
- Introduire le bécher contenant l'huile à l'étuve à 110°C pendant 1h30 min ;
- Enlever le bécher et peser sa masse m^2 .

• **Détermination de l'indice d'acidité de l'huile de friture usée et du biodiesel**

L'indice d'acidité d'un corps gras résulte de la présence d'acides gras libres, originels ou issus de l'hydrolyse des lipides. Cette acidité est évaluée par neutralisation avec la potasse alcoolique en présence de la phénolphtaléine ; le résultat est exprimé sous forme d'indice d'acidité. L'indice d'acidité d'un corps gras (IA) est la masse de potasse (hydroxyde de potassium) en milligrammes, fixée à froid par un gramme de corps gras.

L'indice d'acidité est déterminé par un dosage retour. Le corps gras réagit avec un excès de potasse alcoolique. L'excès de potasse est alors dosé par une solution d'acide chlorhydrique comme le montre la figure 28. Les corps gras étant insolubles dans l'eau, il faut les dissoudre dans l'hexane. Le protocole expérimental est le suivant :

- Dans un bécher, peser une masse de 1 g d'échantillon ;
- Ajouter 100 mL d'hexane.
- Agiter pour dissoudre le corps gras.
- Dans un bécher, introduire 10 mL de solution de l'échantillon.
- Ajouter 20 mL de potasse alcoolique de concentration 0,6 mol/L.
- Ajouter 2 gouttes de phénolphtaléine (la solution prend une coloration rose).
- Doser l'excès de potasse par l'acide chlorhydrique de concentration 0,6 mol/L sous agitation constante jusqu'au virage à la coloration incolore.
- Faire trois essais.

L'indice d'acidité est donné par la relation suivante :

$$IA = \frac{(V_t - V_e) \times C_{HCl} \times M_{KOH}}{m} \quad (47)$$

Avec :

- IA : indice d'acide
- VT : volume de solution d'acide chlorhydrique utilisé pour le témoin en mL.
- VE : volume de solution d'acide chlorhydrique utilisé la solution d'échantillon.

- C_{HCL} : concentration d'acide chlorhydrique donnée.
- M_{KOH} : masse molaire du KOH en g/mol.
- m : masse d'huile exactement pesée en mg



Figure 28 : Dispositif expérimental de détermination de l'indice d'acidité

- **Détermination de la teneur en impureté de l'huile de friture usée**

La teneur en impureté de l'huile permet d'évaluer la quantité d'impuretés contenues dans cette dernière. Elle s'exprime en pourcentage et est donnée par la relation :

$$\% \text{ impuretés} = \frac{\text{Masse des impuretés}}{\text{Masse de l'huile impure}} \times 100 \quad (48)$$

Pour la déterminer, on procède comme suit :

- Prélever 20g d'huile et 200 ml d'hexane et introduire dans une fiole de 250ml ;
- Mettre sous agitation pendant 1 h ;
- Filtrer à l'aide d'un papier filtre préalablement pesé.

- **Détermination de la densité de l'huile de friture usée, du glycérol et du biodiesel obtenu**

Pour déterminer les densités, un volume précis d'échantillon a été prélevé à l'aide d'une seringue dont la masse avait déjà été mesurée ensuite la masse de l'ensemble seringue échantillon a été mesurer. La masse volumique de chaque échantillon fut ainsi calculée. La densité d'une substance est donnée par le rapport de la masse volumique de la substance et celle d'une substance de référence à la même température. Pour les liquides, le corps de références c'est l'eau. Soit :

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (49)$$

Pour la masse volumique et

$$d = \frac{\rho}{\rho_e} \quad (50)$$

Pour la densité.

Avec : m= masse du liquide en (g) et V= volume du liquide en (L).

• Purification du glycérol

Le glycérol obtenu à la suite des manipulations n'était pas incolore, preuve qu'il contenait encore des impuretés. Pour corriger cela, nous avons procédé à une purification de celui-ci, selon le protocole ci-après :

- Une première adsorption est réalisée avec 2 g de metakaolin dealuminé pendant 1h sous une agitation de 700 rpm suivie par une filtration ;
- Une seconde adsorption est réalisée avec 2g de silice pendant 1h sous une agitation de 700 rpm suivie par une filtration ;
- Pour finir, le glycérol est placé à l'étuve à une température de 50°C pendant 1h pour éliminer les traces d'eau et de méthanol ;
- Pour chaque étape de purification, la mesure de la densité fut un indicateur de l'atteinte du résultat recherché.

• Viscosité

La viscosité est définie comme la résistance à l'écoulement uniforme et sans turbulence se produisant dans la masse d'une matière. La viscosité de l'huile ou d'un carburant est déterminée à l'aide d'un viscosimètre rotatif, dont le dispositif est illustré ci-dessous (figure 29). Cet instrument agit par la rotation d'une tige (cylindre) qui est plongée dans le matériel à analyser et mesure la résistance de cette substance à une vitesse sélectionnée. La résistance qui en résulte est la mesure du flux de viscosité, dépendant de la vitesse et des caractéristiques de la tige. L'appareil calcule le résultat et la lecture directe de la viscosité est reflétée en cP (1cP = 1mPa.s) (SI). Les mesures ont été effectuées au laboratoire de l'IMPM de Yaoundé. La méthode consiste à plonger la tige du viscosimètre dans un béccher contenant l'échantillon à analyser puis, lire la valeur de la viscosité affichée à l'écran de cet appareil présent à la figure 29.



Figure 29 : Viscosimètre rotatif.

II.5.3. Pyrolyse catalytique du polyéthylène

La pyrolyse catalytique du polyéthylène haute densité s'est déroulée en trois principales étapes :

- Mise en œuvre du protocole expérimental et étalonnage ;
- La réalisation des expériences de pyrolyse catalytique ;
- L'analyse des différents produits ;

II.5.3.1. Mise en œuvre du protocole expérimental et étalonnage du dispositif de pyrolyse

Le dispositif expérimental utilisé pour la catalyse est un lit fixe muni d'un réacteur en acier inoxydable. Le milieu réactionnel de ce réacteur est protégé par une résistance thermique qui le couvre. Un dispositif permet de mesurer et de stabiliser la température du mélange réactionnel et ses environs. Au-dessus de ce dispositif, un conduit permet d'éliminer l'air de ce milieu réactionnel par l'injection du diazote. Un système reflux permet de refroidir le condensat. Le produit issu de la pyrolyse est recueilli dans un bocal muni d'une mesurette de volume en ml. Un système de canalisation des gaz issus du processus de pyrolyse permet de conduire ceux-ci dans le système de ventilation du laboratoire. Notons tout de même que la température et le gaz vecteur (diazote) sont contrôlés par un ordinateur. Malgré le fait que la température du réacteur peut aller jusqu'à 1000°C, la température maximale a été fixée à 500°C avec une vitesse de montée en température de 21°C/min. La photo ci-dessous est une vue du dispositif expérimental utilisé pour la pyrolyse et la figure 30 en dessous est une visualisation de ce prototype.



Figure 30: Dispositif expérimental de pyrolyse

II.5.3.2. Réalisation des expériences de pyrolyse

Pour effectuer les réactions de pyrolyse, le kaolin, le metakaolin, le metakaolin dealuminé, la zéolithe de type L, A et la zéolithe de type NaY ont été utilisés comme catalyseur. Le polyéthylène haute densité découpé en paillette a été utilisé comme matière plastique.

La première expérience sans faire usage d'un catalyseur a été réalisée dès le début du processus de catalyse. Pour les manipulations, le ratio 1: 10 en catalyseur/ matière plastique a été utilisé pour le mélange réactionnel. Pour 20g de catalyseur, nous avons utilisé 200 g de matière plastique. Ce mélange réalisé dans le réacteur fut rattaché au dispositif expérimental. Ainsi avant d'actionner le début de l'expérience, une injection de diazote dans le milieu réactionnel pendant 3 à 4 minutes a été effectuée afin de rendre ce milieu inerte. La vitesse de montée en température fixée fut 21°C/min. Pour chaque catalyseur, le temps de la première goutte de l'hydrocarbure obtenu, la température correspondante et le volume du produit ont été relevés. Il en fut ainsi pour toutes les 10 ml. A la fin de l'expérience, la masse du liquide, son volume ainsi que la masse du résidu solide (catalyseur +charbon) se trouvant dans le réacteur ont été mesurés.

II.5.3.3. Analyse des différents produits par GC-MS

Les hydrocarbures légers obtenus du processus de pyrolyse ont été analysés à l'aide du chromatographe en phase gazeuse couplé au spectre de masse. Ceci afin de séparer les différents constituants de ce mélange, de déterminer la chaîne de distribution de carbone y afférente et les

quantités d'hydrocarbure contenues dans 1µl de chaque échantillon prélevé. L'appareil de marque PERKIN-ELMER CLARUS 880 qui est couplé au GC-MS-FID a été utilisé à cet effet. Ce dernier est muni d'une colonne SLB-5MS (30ml x 0,250 m, 0,25 µm d'épaisseur). L'hélium injecté dans le GC à une vitesse de 1ml/min a été utilisé comme gaz vecteur. Le tableau ci-dessous donne les paramètres fixés sur le GC-MS pour mener ces analyses. Les pics du spectre ont été analysés à l'aide de la base de données NIST. Il s'agit d'une base qui a permis de faire l'attribution des pics de molécule.

Tableau XVI : Paramètres d'usage du GC-MS

Paramètres du GC	Méthode utilisée	Nom de la méthode	KENTSA FID-MS
		Température de l'expérience	75,33 min
		Temps d'attente	75, 33 min
		Vitesse et échelle	6. 25000 pts
	Température du four	Température initiale	40°C en 10 min
		Dénivellation 1	30°C/min à 1700 pour 0 min
		Dénivellation 2	10°C/min à 330°C et attente de 6 min
Paramètres MS	Paramètre d'entrée	Volume d'injection	1µl
		Solvant utilisé	Pas de solvant
		Température de détection	250°C
	Masse de détection	début	30
		fin	450
	Mode d'ionisation et voltage		EI+, 70 eV
	Durée de Scan	Temps de scan	0.2
		MS	0.01

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Le présent chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus. La première partie a trait à la caractérisation des différents matériaux et la seconde aux résultats des applications (adsorption des ions cuivre et la transestérification de l'huile de friture usagée et à la pyrolyse du polyéthylène).

III.1. Caractéristiques des matériaux

III.1.1. Argile

L'argile collectée à Akilbenza dénommée ici Akil a été trempée puis lavée avec l'eau. Le produit obtenu après ces étapes de lavage et de séchage a été soumis à plusieurs analyses qui sont la DRX, la fluorescence X, l'EDX, l'ATER, la SEM et la BET. Toutes ces analyses avaient pour objectif de nous permettre de déterminer la composition chimique, les phases cristallines, la morphologie et les fonctions chimiques du matériau argileux.

Le spectre DRX de Akil qui se trouve dans la Figure 31 ci-dessous montre plusieurs pics. Ils sont dus à la présence des structures cristallines dans ce minéral. L'analyse de ces principaux pics à $2\theta = 12,6$; $20,1$ et $25,1$ indique qu'il s'agit des phases cristallines de la kaolinite[202]. Selon Njoya et al, Belibi et al, Elimbi et al, ces pics sont caractéristiques d'un matériau argileux riche en kaolinite [203-205]. Le pic à $2\theta = 27,08$ montre que cet échantillon d'argile contient du quartz.

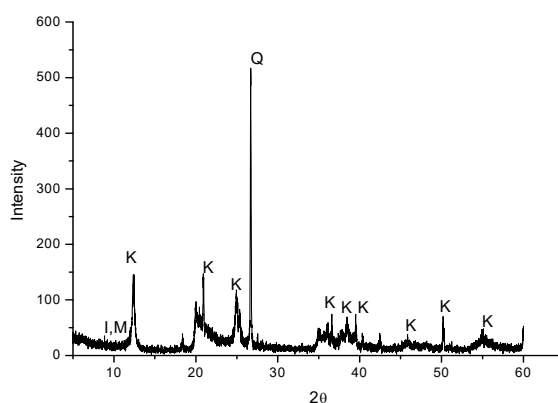


Figure 31: Diffractogramme des rayons X de Akil

Le résultat obtenu de la fluorescence X de cet échantillon d'argile (le Tableau XVI) montre qu'elle est principalement riche en silice et en aluminium. Les autres éléments qui y sont présents et dont leurs quantités ne sont pas négligeables sont le titane, le fer et le

potassium. Les éléments comme le potassium, le phosphore, le soufre, le chrome, le nickel et le zinc y sont présents sous forme de traces. Les éléments comme le silicium et l'aluminium présents en grande proportion témoignent de la présence de la kaolinite dans ce matériau argileux [206]. Le rapport Si/Al de ce matériau argileux est 1,41. Selon Kayak et collaborateurs, un matériau argileux exclusivement riche en kaolinite a un rapport Si/Al égal à 1[207]. L'excès d'oxyde de silicium dans ce matériau est alors dû à la présence du quartz comme l'a révélé la DRX de ce matériau argileux [208, 209].

Tableau XVII: Composition chimique de l'échantillon d'Akil.

Element	Si	Al	Ti	Fe	K	S	P	Ca	Zr	Cr	Ni	Nb	Zn	Si/Al
Composition	49.8	35.4	1.1	2.1	1.0	>1	>1	>1	>1	>1	>1	>1	>1	1.41

Le spectre IR/ATER de l'échantillon Akil qui se trouve dans la figure 32 montre une large bande entre 3331, 16 et 3787, 59 cm^{-1} caractéristique d'une vibration d'élongation des groupements hydroxyles respectivement[210]. Le pic à 2360,6 cm^{-1} traduit l'absorption du gaz carbonique par le matériau argileux. Les pics à 1009,9; 457,0 et 528,4 cm^{-1} représentent les vibrations dans le plan des fonctions Si-O-Si [211, 212]. La bande à 914,16 cm^{-1} indique la présence des fonctions Al-OH et celle à 692,37 cm^{-1} les fonctions Si-O-Al. La présence des pics de Al-O-H à 3621 et 914,16 cm^{-1} montre que le matériau argileux est une kaolinite[213]. Toutes ces fonctions à l'exception de celle de la matière organique sont celles d'un matériau argileux.

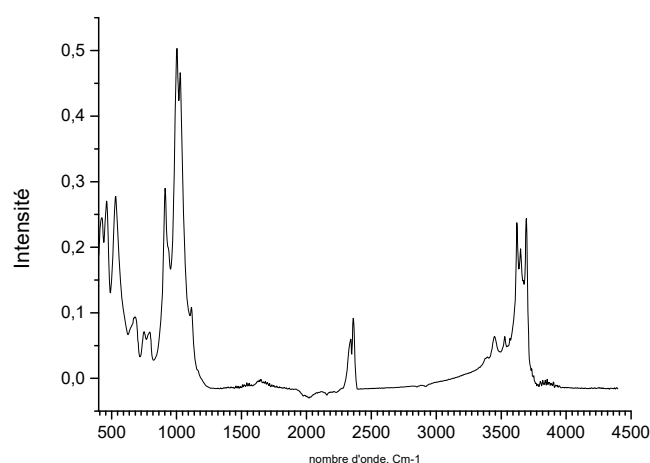


Figure 32: FTTIR-ATR de Akil

L'analyse MEB a aussi été utilisée pour mieux illustrer la morphologie et la texture poreuse de notre échantillon d'argile. Le résultat obtenu de cette analyse montre selon la figure

ci-dessous que le matériau argileux en notre possession a quelques plaquettes par endroit caractéristiques d'une kaolinite [214]. La surface de ce matériau indique une répartition hétérogène des pores.

Afin de confirmer la composition chimique de ce matériau argileux, nous avons effectué l'analyse EDX à deux endroits de ce matériau. La figure 33 illustre ces endroits et les résultats obtenus se trouvent dans les figures 34 en dessous.

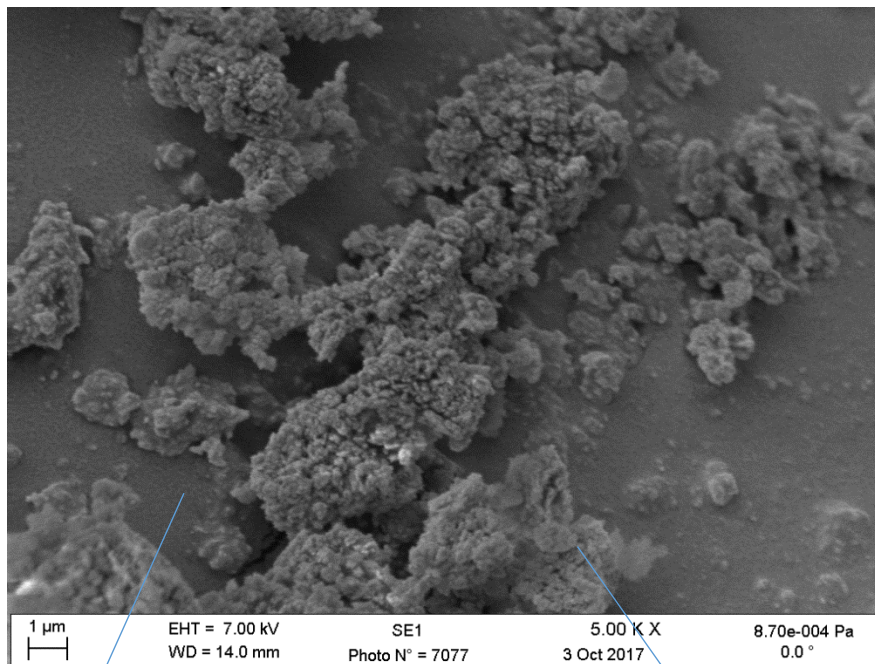


Figure 1: Micrographe de Akil

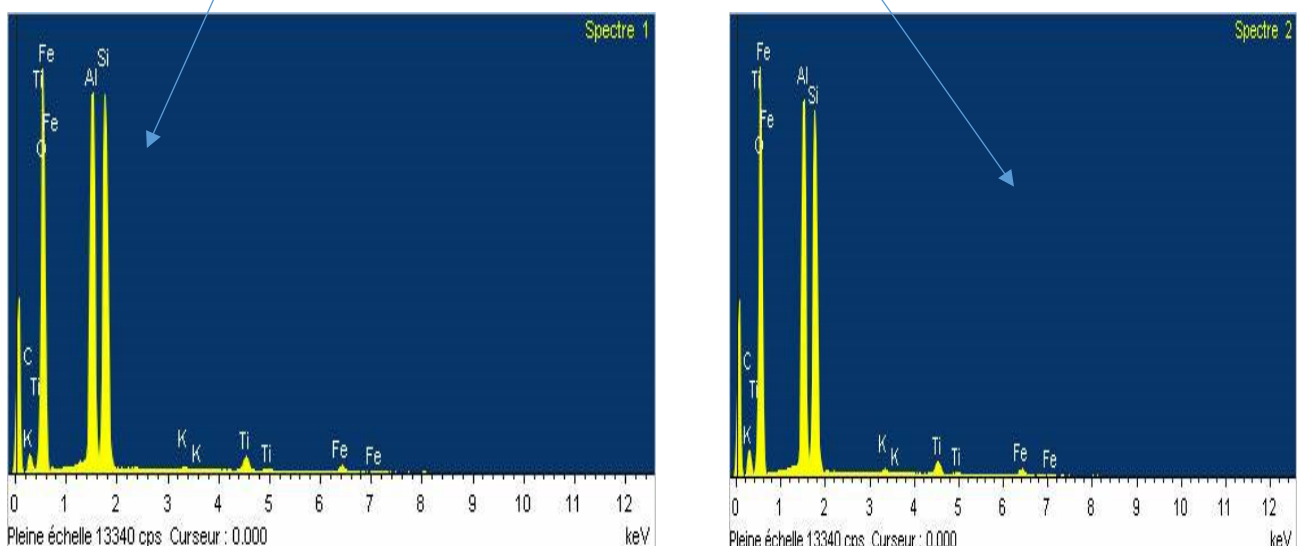


Figure 34: EDX de Alkil pris à deux endroits différents

Une analyse des spectres obtenus montre que notre matériau argileux est riche en silicium et en aluminium. Les éléments comme le fer, le titane, le potassium y sont également

présents. On note l'absence du chrome, du nickel et du zinc comme la révélé la fluorescence X. Toutefois, nous pouvons noter selon cette analyse que notre matériau argileux présente un rapport Si/Al tout proche de 1 [215]. Ce résultat est non loin de celui obtenu par la fluorescence X. Le rapport Si/Al de ce matériau argileux étant sensiblement proche de 1, cela indique que l'argile de la zone d'Alkilbenza est le kaolin qui présente les quantités de silicium et d'aluminium en proportion suffisante pour la synthèse des zéolithes [216, 217].

Le point de charge nulle (pHpzc) de Akil est 3.8 (figure 35). Au $\text{pH} > \text{pHpzc}$, la surface de cette argile est négativement chargée et il peut donc adsorber les molécules positivement chargées par attraction électrostatique et réciproquement au $\text{pH} < \text{pHpzc}$. Cette valeur du pH du point de charge nulle est sensiblement proche du kaolin riche en kaolinite. La différence observée est due à la présence du fer dans Akil avec les proportions 2.1% au lieu de 0.2-0.3% pour un kaolin riche à 99% de kaolinite[218].

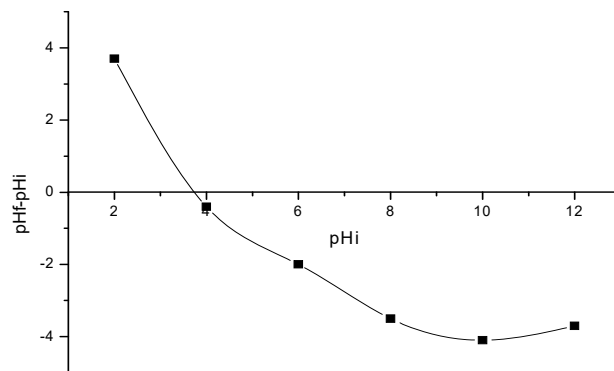


Figure 35 : Points de charge nulle de l'argile d'Akilbenza

Les autres paramètres tels que la porosité et la surface spécifique de Akil dont la connaissance est nécessaire pour la synthèse des zéolithes ont été obtenus. L'isotherme d'adsorption-désorption du diazote sur Akil qui se trouve sur la Figure 36 montre une hystérésis entre 0.74 et 1 P/Po et traduit ainsi une isotherme de type 4 caractéristique de la présence des micropores dans le matériau argileux. En effet, l'adsorption du diazote par Akil entraîne une condensation capillaire dans les meso et micro pores. Lors de la désorption, le diazote contenu dans ces pores ne peut plus être désorbé et justifie la forme de la courbe obtenue. L'adsorption-désorption n'est donc pas un phénomène réversible pour ce matériau.

La surface spécifique de Akil par BET est 45,630 m²/g. Elle est comparable à celle du kaolin riche en kaolinite obtenue de la littérature. Malgré le fait que cette surface ne présente

pas une forme particulière si l'on se réfère à l'analyse MEB, la BET révèle que ce matériau contient des micropores et des mesopores. Ceci laisse entreprendre que ce matériau peut bien être utilisé pour faire l'adsorption[219].

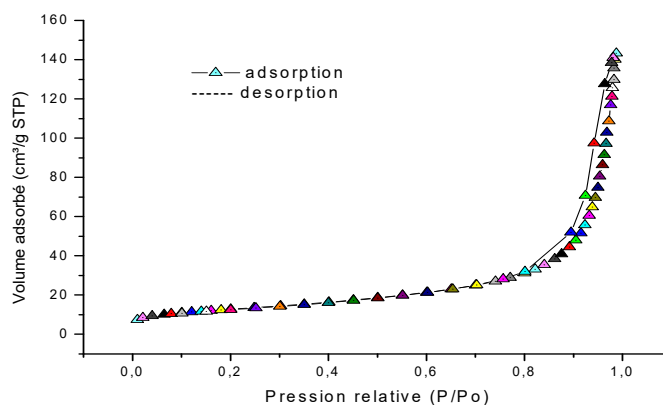


Figure 36 : Isotherme d'adsorption du diazote sur l'argile

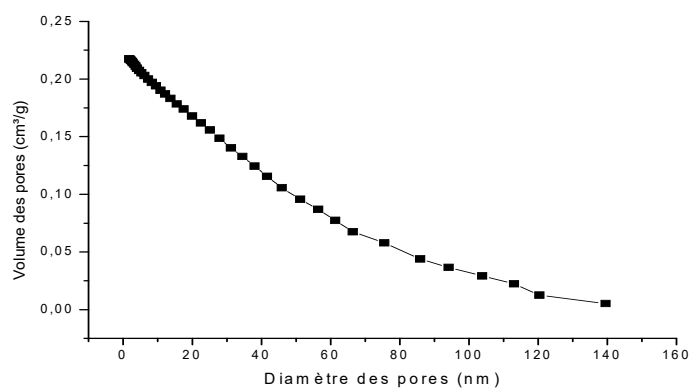


Figure 2: Distribution du diamètre des pores sur l'argile

Tableau XVIII : Propriétés texturales de Akil

Paramètre	Akil
BET surface spécifique BET	45.6293
Volume moyen des pores (cm ³ / g)	0.221609
Diamètre moyen des pores (nm)	19.4196
pHpzc	3.8

III.1.2. Metakaolin

Pour faire la synthèse des zéolithes à partir de la kaolinite, il est nécessaire d'isoler les principaux éléments qui permettent de faire cette synthèse. Le kaolin tel que précédemment caractérisé contient des groupements hydroxyles dans sa maille cristalline. Selon plusieurs chercheurs, une carbonisation de ce matériau à une température comprise entre 550 et 850 °C permet d'obtenir un matériau débarrassé de la plupart de ses impuretés [220-222]. A l'issue de cette activation, les pores sont plus disponibles et les éléments Si et Al qui forment l'ossature de cette maille cristalline sont plus aptes aux réactions chimiques [223].

Le kaolin riche en kaolinite qui a été utilisé dans ce travail pour la synthèse des zéolithes a été calciné à 830 °C pendant trois heures de temps avec une vitesse de montée en température de 1°C /10min. Les analyses DRX, BET, la fluorescence X et de MEB de cet échantillon ont été réalisées.

L'analyse DRX du metakaolin qui se trouve dans la Figure 38 montre que certaines phases cristallines qui se trouvaient dans le kaolin ont totalement disparus. Ces phases se trouvent aux deux thêta suivants 12,43 et 18,37. Les bandes s'étalant de 2 thêta 19,98 à 26 puis de 35 à 60 ont quasi disparu laissant place à des pics de faibles intensités mais bien visibles. La disparition de ces pics montre que l'activation thermique du kaolin a expulsé quelques impuretés présentes dans ce matériau. Le nouveau matériau obtenu présente alors une structure presque amorphe [224, 225].

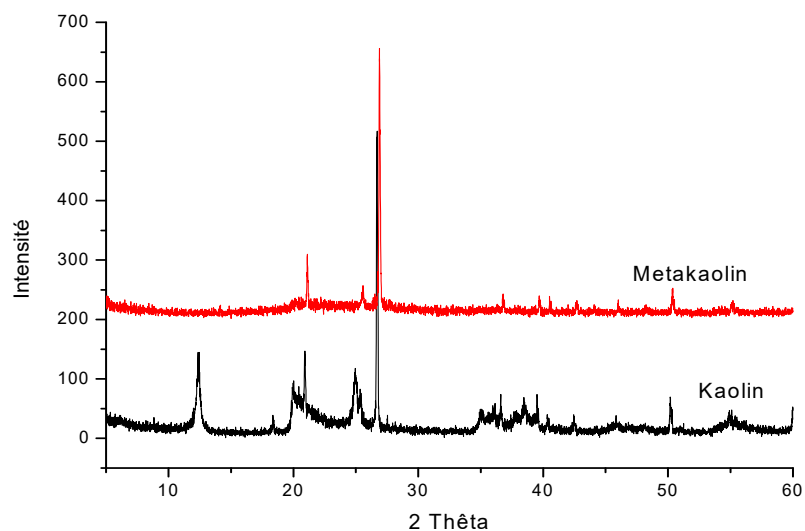


Figure 38 : Diffractogramme des rayons X de la kaolinite et de la metakaolinite.

La composition chimique du métakaolin présent dans le tableau ci-dessous montre quelques écarts en comparaison avec la kaolinite. Les proportions de silice et d'aluminium présent dans le métakaolin sont légèrement supérieures à celles de la kaolinite. Par contre, les autres éléments comme le titane, le fer et le potassium ont de faibles quantités. Cette analyse montre que le matériau de départ (kaolinite) contenait des impuretés. L'activation thermique a donc permis d'enrichir notre précurseur en silice et en aluminium [223, 226, 227].

Tableau XIX: Composition chimique du métakaolin.

Element	Si	Al	Ti	Fe	K	Na	S	P	Ca	Zr	Cr	Ni	Nb	Zn	Si/Al
Akil	49.8	35.4	1.1	2.1	1.0	-	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.41
Metakil	49.99	37.54	5.69	4.63	1.13	-	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.33

L'analyse du spectre IR/ATER du métakaolin qui se trouve dans la figure 39 montre des pics à 2364,4 ; 1056,8 ; 788, 8 et 455,15 cm^{-1} . Ces pics représentent respectivement la matière organique, les vibrations de Si-O-Si (455,15 cm^{-1}) et Si-O-Al (1056,8 ; 788, 8 cm^{-1}). La bande entre 3331, 16 et 3787, 59 cm^{-1} caractéristiques d'une vibration d'élongation des groupements hydroxyles a totalement disparu de même que le pic de 914,16 cm^{-1} . Tous les pics contenant les groupements hydroxyles ont complètement disparu [224]. Ceci montre que l'activation thermique du kaolin a permis d'éliminer toutes les molécules d'eau internes présentes sur notre matériau argileux et quelques impuretés [228].

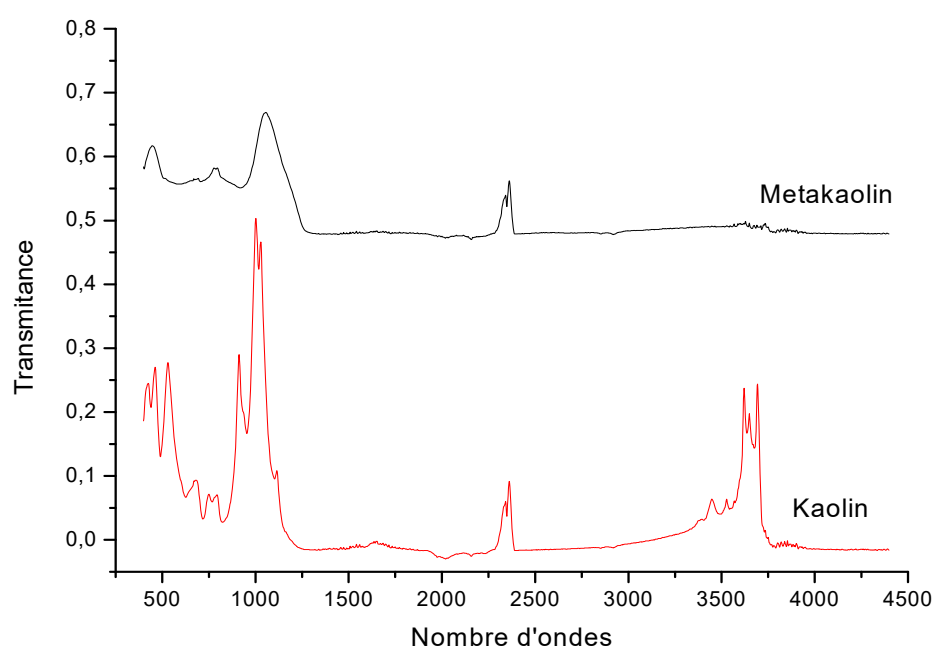


Figure 39: FTTIR-ATR du kaolin et du métakaolin.

Le point de charge nulle (pHpzc) du métakaolin obtenu selon la Figure 40 ci-dessous est 4.3. Il est plus élevé par rapport à celui obtenu avec la kaolinite. Ce résultat serait dû à l'effet de l'activation thermique de la kaolinite. La dehydroxilation du kaolin aurait induit une réorganisation des ions à la surface du métakaolin [218].

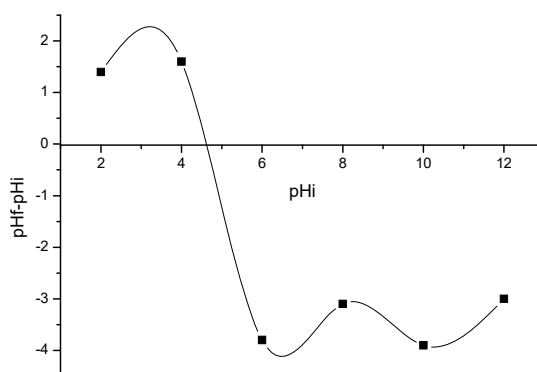


Figure 40 : Point de charge nulle de Met-Akil

La BET du métakaolin a été déterminée pour mieux juger l'effet de l'activation thermique de ce matériau sur sa surface spécifique et sur sa porosité. La Figure 41 nous donne les courbes d'adsorption et de désorption du diazote par ce matériau et le Tableau XIX qui se trouvent ci-dessous indiquent les caractéristiques de la nouvelle surface obtenue.

Tableau XX: Propriétés texturales du metakaolin et du kaolin.

Paramètres	Kaolin	Metakaolin
BET Surface Area	45,63	43,03
Volume moyen des pores (cm ³ / g)	0,22	0,24
Diamètre moyen des pores (nm) par BJH	19,42	23,84
pHpzc	3,8	4,3

Une analyse de l'isotherme obtenue montre qu'il s'agit ici d'une isotherme de type IV, caractéristique d'un matériau microporeux. La surface spécifique de ce matériau a été déterminée par deux méthodes BET (Bruneauer Emmet Teller) et BJH (Barrett–Joyner–Halend) sorption. Les surfaces spécifiques du kaolin et du métakaolin sont 41,65 et 45,63 m²/g respectivement. Leurs volumes poreux sont de 0,22 (kaolin) et 0,24 cm³/g (metakaolin). Par

contre les dimensions de leurs pores sont de 19, 4269 (Kaolin) et 22,11 nm. L'augmentation du volume des pores et de leurs tailles du kaolin au métakaolin est due à l'activation thermique du kaolin qui a eu pour effet d'expulser les impuretés présentes dans les pores de ce matériau hors de sa matrice. La diminution de la surface spécifique du kaolin au métakaolin indique que des impuretés demeurent dans le nouveau matériau obtenu. Ceci peut aussi s'expliquer à travers le spectre DRX du métakaolin où on peut remarquer que sa phase amorphe n'est pas encore atteinte [220, 224, 226]. L'activation de la kaolinite à 830 C a eu pour effet de transformer ce matériau en un nouveau qui offrirait des propriétés plus intéressantes. Ce matériau, selon les caractéristiques obtenues présente un rapport Si/Al favorable pour la synthèse des zéolithes.

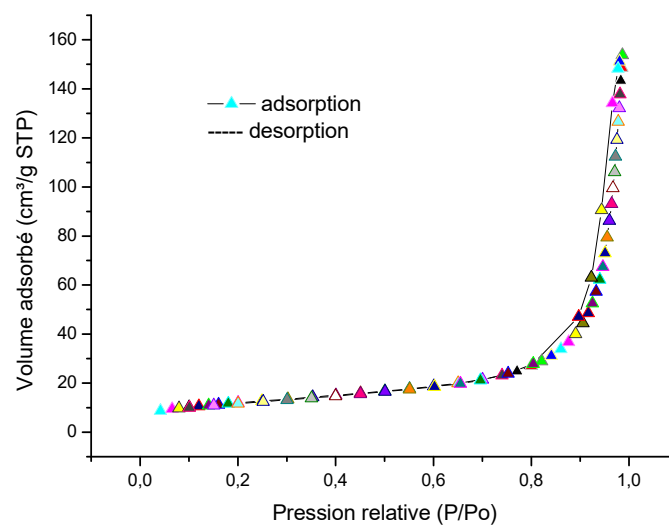


Figure 41: Isotherme d'adsorption du diazote sur le metakaolin.

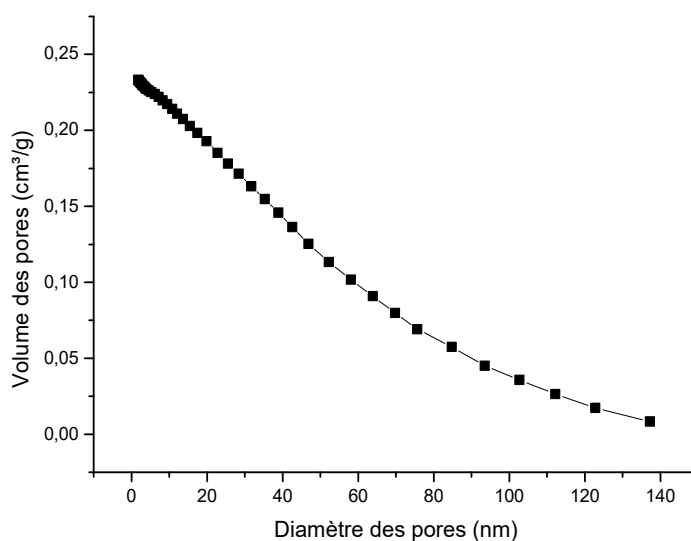


Figure 42: Distribution du diamètre des pores sur le metakaolin par BJH.

III.1.3. Metakaolin déaluminé

Le métakaolin obtenu précédemment est ensuite déaluminé à l'aide de l'acide sulfurique afin d'obtenir un matériau riche en silice. Le métakaolin déaluminé a fait l'objet de plusieurs analyses telles que la DRX et la fluorescence X pour s'assurer d'une part que les phases cristallines du métakaolin n'ont pas changé et d'autre part que sa composition chimique a changé.

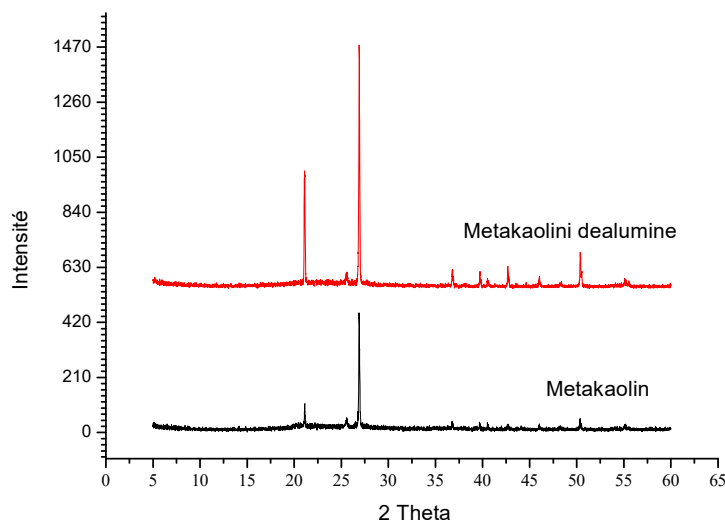


Figure 43: Diffractogramme des rayons X du Metakaolin dealumine et du metakaolin.

L'analyse des spectres contenus dans la Figure 43 montre qu'ils ont les phases cristallines presque identiques. Ceci indique que le traitement du metakaolin par l'acide sulfurique a légèrement modifiée les phases cristallines de notre précurseur. Le metakoalin dealuminé ainsi obtenu contient encore des liaisons silanol et aluminol dans sa matrice.

L'analyse de la composition chimique de ce metakaolin dealuminé présent dans le Tableau ci-dessous montre que ce matériau est plus riche en silice qu'en aluminium. De même une analyse comparée de la composition chimique du metakaolin et du metakaolin dealuminé montre des écarts. La proportion du silicium est passée de 49,995 à 78,614 % du metakaolin au metakaolinite déaluminé respectivement. On note également une diminution de la proportion en aluminium dans le metakaolin déaluminé. Le rapport Si/Al du metakaolin est 1,33 et de 10,03 dans le metakaoilin dealuminé. Ce résultat est dû à la diminution de l'aluminium dans le metakaolin par l'acide sulfurique. Le nouveau produit ainsi obtenu est 10 fois plus riche en silicium qu'en aluminium et indique que le métakaolin déaluminé obtenu peut être utilisé pour la synthèse des zéolithes de types Y[229].

Tableau XXI: Composition chimique du kaolin et du metakaolin dealuminé.

Elément chimique	Composition Chimique (%)	
	Metakaolin	Metakaolin Déaluminé
Si	49,995	78,614
Al	37,546	7,838
Ti	5,692	9,909
Fe	4,638	1,694
K	1,132	0,331
S	<1	<1
P	<1	<1
Ca	<1	<1
Zr	<1	<1
Cr	<1	<1
Ni	<1	<1
Nb	<1	<1
Ga	<1	<1
Zn	<1	<1
Si/Al	1,33	10,03

L'isotherme d'adsorption du diazote sur le métakaolin déaluminé est une combinaison entre l'isotherme de type 2 et l'isotherme de type 4. Ceci montre que la distribution des pores à la surface de notre matériau est hétérogène. Cette isotherme d'adsorption/désorption présente une hystérésis entre 0,1 et 1 P/P₀. Cela est dû à une condensation des molécules de diazote dans les pores de ce matériau. Cette situation est indicative de la présence des micropores au sein de ce matériau. La Figure 45 traduisant la distribution des pores au sein de ce matériau montre une forte présence de volumes poreux situés entre les diamètres des pores qui sont compris entre 0 et 25 nm. Cet intervalle de diamètre correspond partiellement à celle des micros et méso pores. La mesure du diamètre moyen des pores de ce matériau selon BJH est 12,32 nm et le volume cumulatif des pores de diamètre inférieur à 165,65 nm est 0,26 Cm³/g. La surface spécifique de ce matériau est selon BET 124,55 m²/g. par ailleurs, comme le montre la Figure 46 ci-dessous, le point de charge nulle de ce matériau est 5,2. Le tableau XXI donne les propriétés texturales de ce matériau.

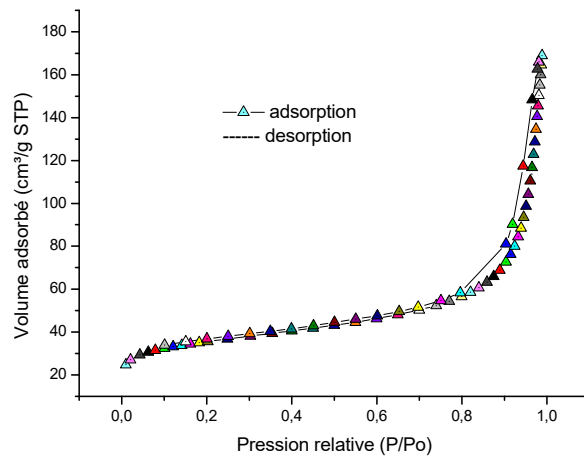


Figure 44: Isotherme d'adsorption du diazote sur le metakaolin déaluminé.

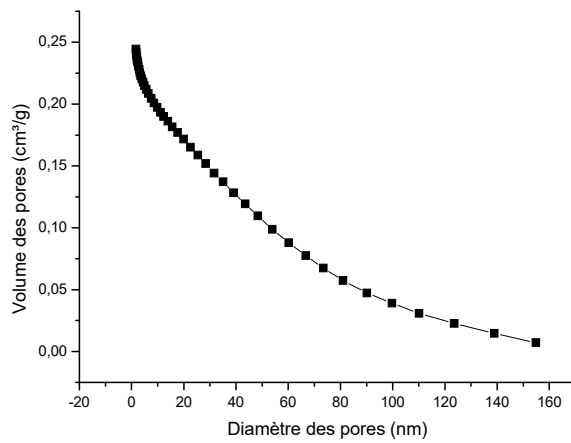


Figure 45: Distribution du diamètre des pores sur le metakaolin déaluminé.

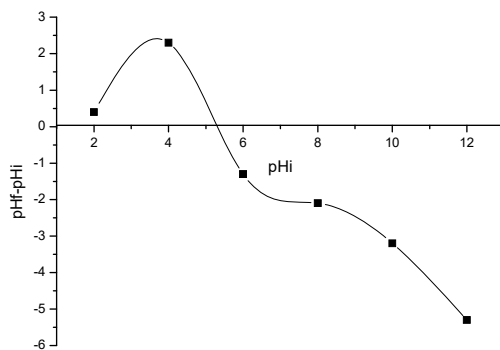


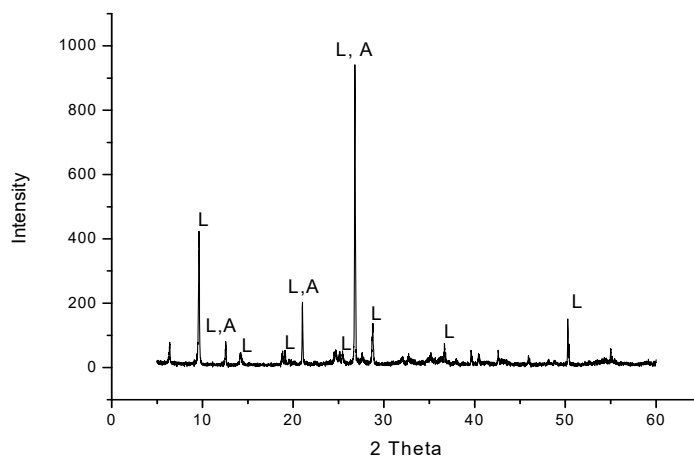
Figure 46: Point de charge nulle du metakaolin dealuminé

Tableau XXII: Propriétés texturales du métakaolin déaluminé (METDEA).

Paramètres	METDEA
Surface (m²/g)	
Aire de la surface d'un point à P/Po 0.20069150	123,69
Aire de la surface BET	124,55
Aire de la surface cumulative des pores BJH	79,37
Volume des pores (cm³/ g)	
Volume total des pores de diamètre inférieur à 156,3257 nm à P/Po 0,98746794	0,26
Volume cumulatif des pores de diamètre compris entre 1,7 et 300 nm par BJH	0,24
Dimension des pores (nm)	
Diamètre moyen des pores (4 v/A par BET)	8,39
Diamètre moyen des pores (4 v/A par BJH)	13,32
pHpzc	5,2

III.1.4. Zéolithe L,A

La diffractométrie des rayons X de la zéolithe obtenue se trouve dans la figure 47. Ce diffractogramme a plusieurs pics dont les plus intenses sont obtenues aux angles 2 θ = 6,41 ; 9,63 ; 12,58 ; 21,03 ; 28,76 et 50,27.

**Figure 47:** Diffractogramme des rayons X de la zéolithe L,A

Le tableau ci-dessous nous montre les principaux pics obtenus du cristal synthétisé sur une colonne et sur une autre les pics de zéolithes laumontite standard obtenu de la structure internationale de base des zéolithes.

Tableau XXIII: Comparaison des phases cristallines synthétisée et ceux des zéolithes L et A standard.

Zéolithe synthétisée	Zéolithes de type Lau standard	Zéolithes de type A standard
6.35	-	-
9.54	9,24	-
12.62	12,68	12.6666
14.23	14,42	-
19.12	19,74	-
20.98	20,76	20 ,23
21.03	21,03	21,05
25.1	25,22	-
26.92	26,92	26,9988
28.73	28,90	-
36.78	36,68	-

En faisant une comparaison des angles de diffractions des phases cristallines de la zéolithe synthétisée et ceux d'une zéolithe de type Laumontite, nous pouvons noter que la quasi-totalité des angles de diffraction du matériau synthétisé correspondent à ceux d'une zéolithe de type Laumontite.

La composition chimique de la zéolithe de type L,A obtenue a fait l'objet d'une analyse en vue de déterminer les éléments chimiques présents dans sa structure cristalline. Le résultat obtenu de cette analyse se trouve dans le tableau ci-dessous. Selon ce Tableau XXIV, la zéolithe synthétisée est riche en silice, aluminium, en titane et en fer. Certains éléments comme le calcium, le potassium, le zirconium, le manganèse, le nobilium et le ytterium apparaissent sous forme de trace. Le rapport Si/Al de ce cristal est de 1,40. Il est conforme aux résultats obtenus par Ghobarkr, Rashchenko et Pallehko [230-232].

Tableau XXIV: Composition chimique de la zéolithe L,A.

Elément chimique	Composition chimique (%)
Si	41,82
Al	29,82
Ti	13, 37
Fe	13,
Na	<1
Zr	<1
Mn	<1
Ca	<1
Nb	<1
Y	<1
Rapport Si/Al	1,40

La spectroscopie à transformée de Fourier de la zéolithe obtenue (figure 48) montre la présence de plusieurs pics qui apparaissent aux nombres d'onde 447,44 ; 665,37 ; 777,23 ; 968,17 ; 165,6 cm^{-1} et une large bande qui va de 2357,7 à 3434,8 cm^{-1} . Le signal obtenu à 447,44 cm^{-1} représente une vibration de déformation Si-O. Celui de 777,23 cm^{-1} représente une vibration d'élongation Si-O-Al et le pic à 868 cm^{-1} représente une vibration antisymétrique silanol-aluminol. La large bande comprise entre 2357,7 à 3434,8 cm^{-1} indique la présence des liaisons Si-OH et Al-OH. Ceci indique une présence relativement faible des liaisons pont-hydrogène entre l'eau et la charpente de silicate. Nous pouvons noter que ce spectre indique la présence des groupements silanol et aluminol dans la zéolithe synthétisée. De plus, la présence des molécules d'eau dans le cristal obtenu est caractéristique des zéolithes de type Laumontite [233].

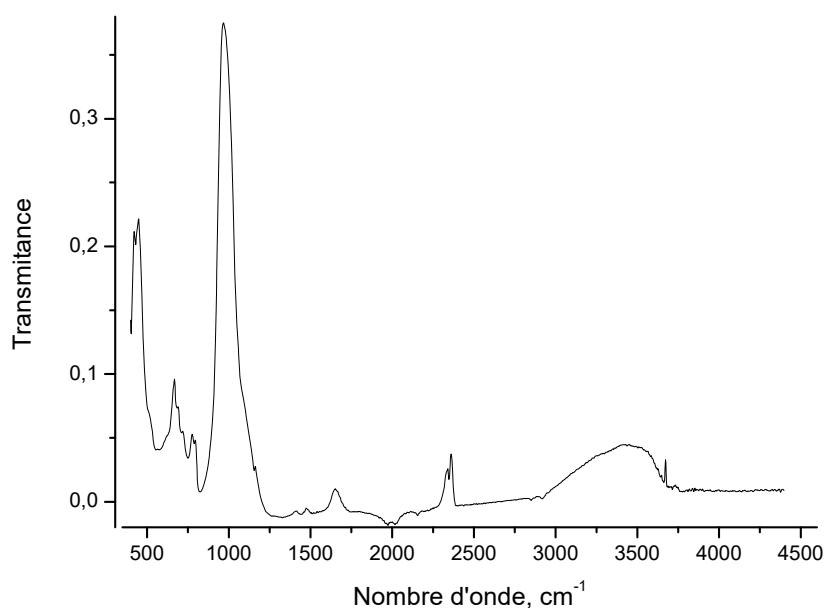


Figure 48: FTTIR-ATR de la zéolithe L, A

L'analyse du micrographe du cristal obtenu montre selon la figure 49 ci-dessous la présence d'aucune forme particulière. Ce comportement est typique aux zéolithes de type Laumontite [233].

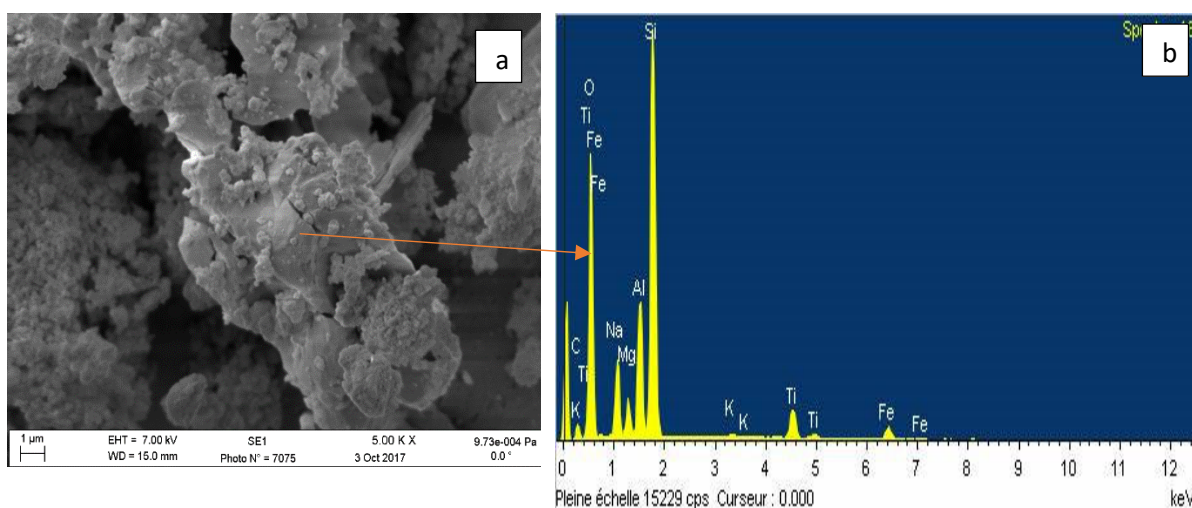


Figure 49: Micrographe (a) et EDX (b) de la zéolithe L,A.

L'analyse EDX de la zéolithe synthétisée montre la présence de plusieurs éléments chimiques comme le silicium, l'aluminium, le sodium et l'oxygène. Ce résultat est complémentaire à celui obtenu lors de l'analyse de la fluorescence X de ce matériau[233].

L'analyse BET de la zéolithe synthétisée a été déterminée afin de connaître sa surface spécifique et sa porosité. L'isotherme obtenue (figure 50) contient une hystérésis de 0.5 à 1 P/P₀ qui traduit une condensation capillaire des molécules de diazote dans les micropores de ce matériau. Ce résultat montre que la laumontite contient des micropores et par conséquent des mésopores. La figure 51 montre que le volume des pores de cette zéolithe diminue avec l'augmentation de ses diamètres. Selon cette Figure, on note une zone comprise entre 0 et 25 nm de diamètre où on trouve une forte densité de volume de pores. Ceci confirme l'hypothèse obtenue de l'isotherme selon laquelle ce matériau contiendrait des micropores. Le diamètre moyen des pores de cette zeolithe est de 12,55 nm et le volume moyen des pores qui ont un diamètre inférieur à 156,32 est 0,07 nm. La surface spécifique de ce matériau est 100.23 m²/g.

Le point de charge nulle (pHpzc) de ce matériau obtenu selon la Figure 52 ci-dessous est 6,06. Ceci laisserait présager que ce matériau possède un large spectre d'adsorption des polluants acide et basique. Les propriétés texturales de ce matériau se trouvent dans le tableau XXIII. La figure ci-dessous représente la courbe d'adsorption et de désorption du diazote sur notre matériau.

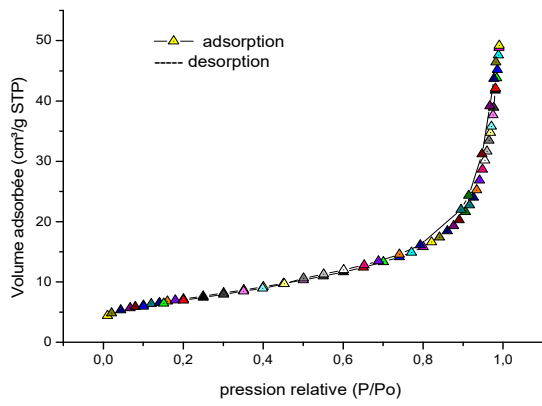


Figure 50: Isotherme d'adsorption du diazote sur la zéolithe L,A.

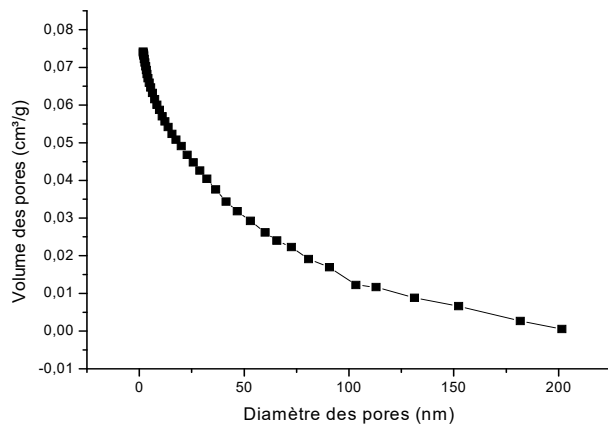


Figure 51: Distribution des pores sur la zéolithe L,A.

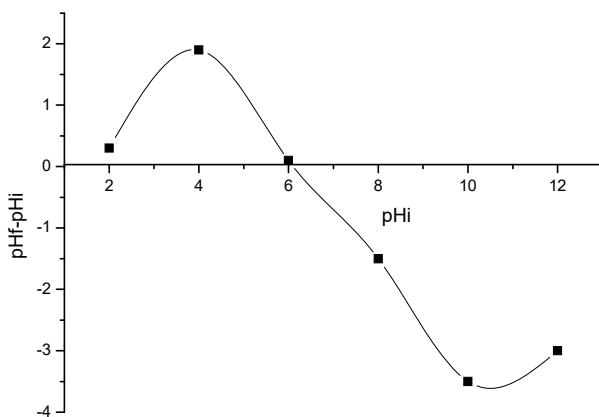


Figure 52: Point de charge nulle de la zéolithe L,A

Tableau XXV: Propriétés texturales de L,A

Paramètres	L,A
Surface (m²/g)	
Aire de la surface d'un point à P/Po 0.20069150	25,012
Aire de la surface BET	25,79
Aire de la surface cumulatif des pores BJH	23,6253
Volume (cm³/ g)	
Volume total des pores de diamètre inférieur à 156.3257 nm à P/Po 0.98746794	0.07611
Volume cumulatif des pores de diamètre compris entre 1,7 et 300 nm par BJH	0,07413
Dimension des pores (nm)	
Diamètre moyen des pores (4 v/A par BET)	11,8019
Diamètre moyen des pores (4 v/A par BJH)	12,5515
pHpzc	6.06

III.1.5. Zéolithes de type Y

La zéolithe synthétisée à partir du métakaolin et du métatakaolin déaluminée a fait l'objet de plusieurs analyses afin de la caractériser. La DRX, la fluorescence X, l'ATER, la SEM, l'EDX et la BET sont les analyses effectuées.

Le spectre DRX de la zéolithe synthétisée se trouve dans la figure 53 ci-dessous. Selon les données de référence de l'Association Internationale sur les Zéolithes (AIZ, 2017), une zéolithe de type Y se manifeste par la présence des phases cristallines aux angles 2 θ = 6,18 ; 10,08 ; 15,58 et 18, 58. Les angles 2 θ dont les pics les plus intenses de la zéolithe synthétisée sont 6,26 ; 10,17 ; 11,93 ; 15,63 ; 18,68 ; 23,59 et 31, 29. Ces angles sont conformes à ceux d'une zéolithe de type Y standard [234-237].

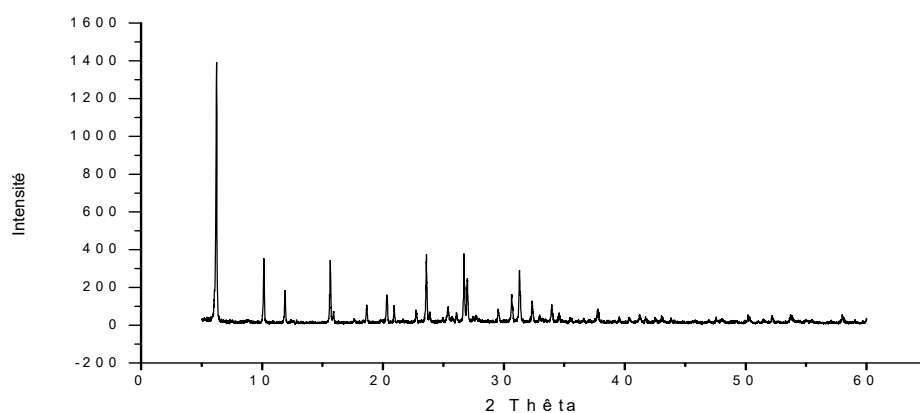


Figure 53: Diffractogramme des rayons X de la zéolithe de type Y synthétisée à partir du kaolin issu d'Akilbenza.

La composition chimique de la zéolithe de type Y obtenue a été déterminée à l'effet d'identifier les éléments chimiques contenus dans sa maille cristalline. Notons toutefois qu'une zéolithe de type Y a comme principaux éléments chimiques l'aluminium et la silice et le rapport Si/Al est situé entre 2 et 5 [238, 239].

Les résultats obtenus de l'analyse de la composition chimique de la zéolithe obtenue se trouvent dans le tableau ci-dessous. La zéolithe de type Y synthétisée est riche en silice (54,67 %) et en aluminium (22, 12%) comme principaux éléments. Les autres éléments présents sont le titane, le fer. Le potassium, le zirconium, le manganèse, le calcium y sont sous forme de traces. Le rapport Si/Al de cette zéolithe est proche de 2,47. Ce résultat est donc en adéquation avec la composition chimique d'une zéolithe de type Y [240, 241].

Tableau XXVI: Composition chimique de la zéolithe de type Y.

Élément chimique	Zéolithe de type Y
Si	54,67
Al	22,12
Ti	15,76
Fe	4, 32
Na	0.18
Zr	<1
Mn	<1
Ca	<1
K	<1
Nb	<1
Y	<1
Rapport Si/Al	2,47

La spectroscopie à transformée de Fourier de la zéolithe de type Y synthétisée montre des pics aux longueurs d'onde qui sont 464, 798 ; 707,805 ; 970,099 ; 1652,8327 ; 2370,281 et 3432 cm^{-1} . Ce sont respectivement les vibrations de Si-O-Al (464, 798 ; 707,805 cm^{-1}), de Si-O (970,099 cm^{-1}) de Si-OH et Al-OH (2370,281 et 3432 cm^{-1}). D'après les travaux de Tarek et al et de Jie et al, les signaux situés entre 400 et 1600 cm^{-1} de ce spectre représentent ceux d'une zéolithe de type Y. La présence des fonctions silanol et aluminol provient de l'adsorption des molécules d'eau à la surface de la zéolithe. La figure 54 ci-dessous est une vue de ce spectre.

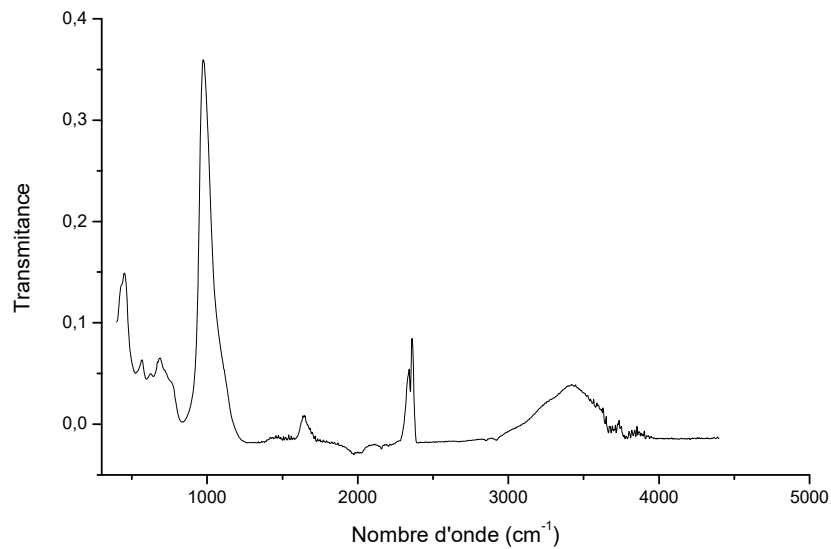


Figure 54: FTTIR-ATR la zéolithe de type Y.

L'analyse de l'image SEM de la zéolithe de type Y obtenue montre des structures cristallines claires de forme cubique déformées empilées les unes sur les autres. La figure 55 ci-dessous est une vue de cette image.

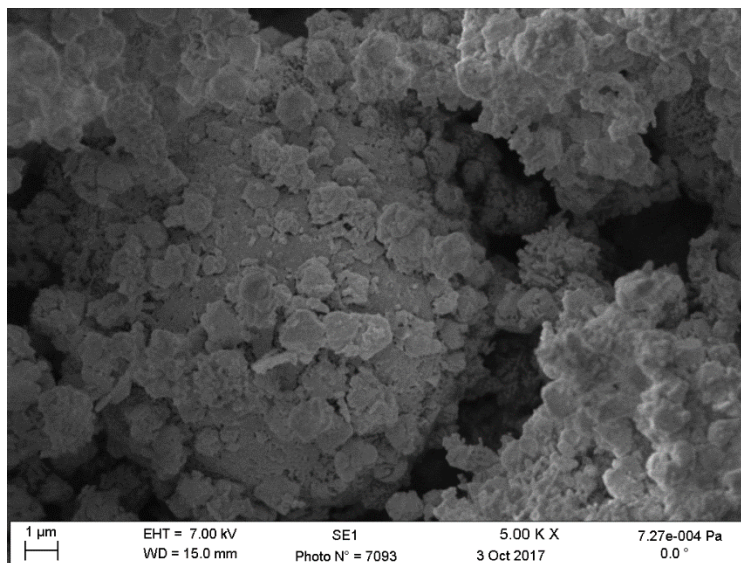


Figure 55: Micrographe de la zéolithe Y synthétisée.

L'analyse des spectres EDX du matériau synthétisé (figure 56) à deux endroits indique qu'il est riche en silice et aluminium. Ceci se traduit par les intensités élevées des pics de ces atomes obtenus. Ce résultat confirme celui obtenu par la fluorescence X de ce matériau.

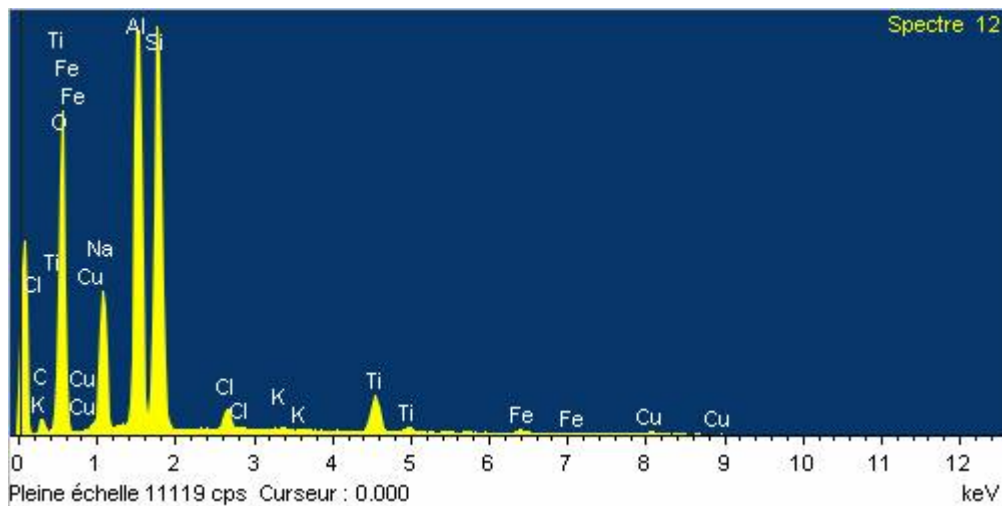


Figure 56: EDX de la zéolithe Y.

L'isotherme d'adsorption-désorption du N₂ sur la zéolithe synthétisée se trouve dans la figure 57. Cette isotherme peut se diviser en trois zones. La zone qui se trouve entre 0 et 0.1 P/Po présente une légère concavité qui traduit la formation d'une monocouche de diazote à la surface de la zéolithe. Ce résultat indique que l'adsorption du diazote à la surface du matériau se fait progressivement jusqu'à constituer une monocouche recouvrant ainsi toute la surface externe des pores de la zéolithe. La zone 2 qui se trouve entre 0.01 et 0.9 de P/Po est linéaire et traduit le fait que l'adsorption du diazote sur ce matériau sur la monocouche initiale. La zone 4 qui va de 0,9 à 1 P/Po indique la présence du diazote dans les pores de la zéolithe. Le diazote micro-capillaire constitue ainsi une phase continue. La courbe de désorption a la même forme que celle de l'adsorption. Cependant, on observe une hystérésis entre 1 et 0,5 P/Po. Ceci montre que la condensation capillaire des molécules de diazote dans les pores de la zéolithe n'est pas réversible. Ce résultat indique que la zéolithe synthétisée contient des méso pores dans lesquels se produisent le phénomène de condensation.

La Figure 58 montre la distribution du volume des pores en fonction de ses diamètres. De cette courbe, on remarque que le volume des pores diminue avec l'augmentation du diamètre de ceux-ci. Elle présente à cet effet deux parties, une comprise entre 0 et 5 nm (diamètre des pores) où le volume poreux est élevé et une autre partie comprise entre 5 et 115 nm où ce volume poreux a tendance à s'annuler. Ce résultat montre tout simplement que la zéolithe synthétisée contient des micro et méso pores et qu'il n'existe presque pas de macropores au sein de cette structure cristalline. De plus, selon cette même Figure, le volume cumulé des pores diminue avec l'augmentation du diamètre des pores jusqu'à s'annuler autour de 150nm. Cette courbe présente une forte densité de volume cummulatif entre 0 et 10 nm et montre également

la forte présence des micropores dans cette zéolithe. Cette zéolithe contient donc plus de micropores que de mésopores. La mesure du diamètre moyen des pores par BJH a donné 10,2074 nm et le volume cumulé des pores est 0.0525 cm³. Ce résultat confirme celui obtenu de l'isotherme d'adsorption et la SEM. Le point de charge nul de ce matériau est 5,55 (figure 59) Les propriétés texturales de cette zéolithe se trouvent dans le tableau ci-dessous.

Tableau XXVII: Propriétés texturales de la zéolithe NaY.

Paramètres	NaY
Surface (m²/g)	
Aire de la surface d'un point à P/Po 0.20069150	149,88
Aire de la surface BET	146,74
Aire de la surface cumulative des pores BJH	20,58
Volume (cm³/ g)	
Volume total des pores de diamètre inférieur à 156.3257 nm à P/Po 0.98746794	0,109
Volume cumulative des pores de diamètre compris entre 1,7 et 300 nm par BJH	0,052
Dimension des pores (nm)	
Diamètre moyen des pores (4 v/A par BET)	2,985
Diamètre moyen des pores (4 v/A par BJH)	10,207
pHpzc	5,55

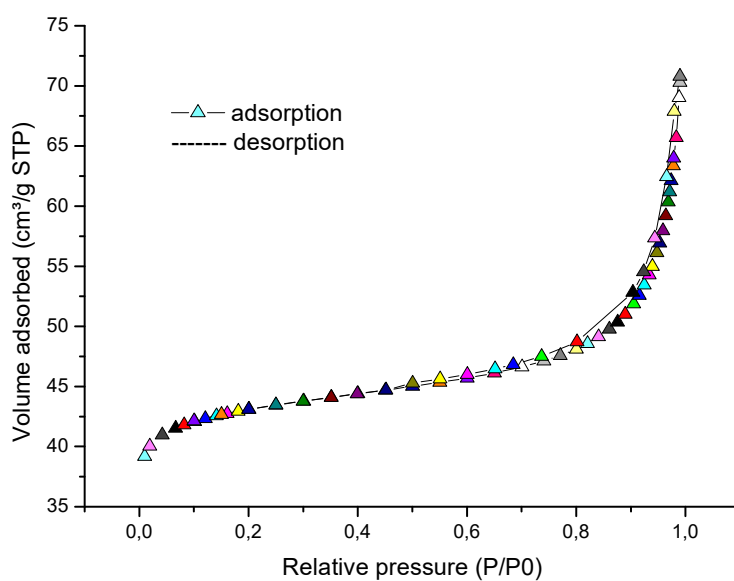


Figure 57: Isotherme d'adsorption du diazote sur la zéolithe Y.

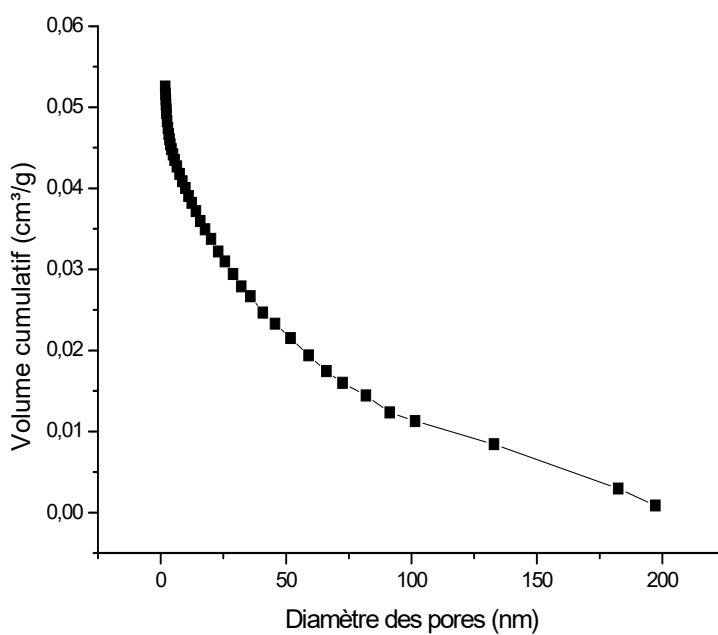


Figure 58: Distribution des pores de la zéolithe Y.

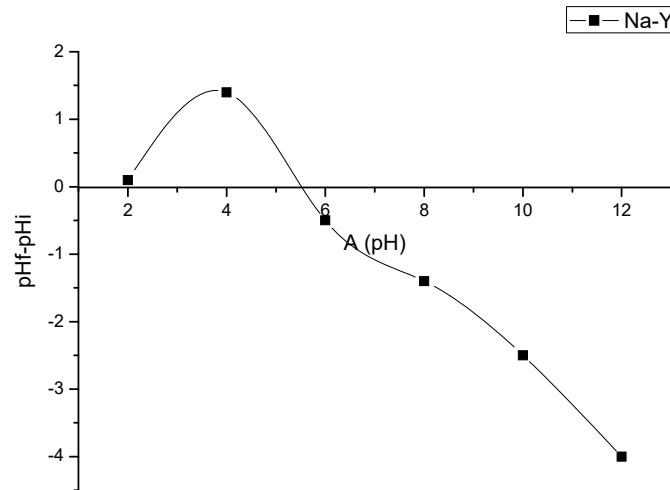


Figure 59: Point de charge de nul la zéolithe NaY

III.1.6. Influence du temps de cristallisation sur la synthèse d'une zéolithe de type Y

La diffractométrie des rayons X des échantillons des zéolithes obtenues durant les quatre jours de synthèse se trouve dans la Figure 60. Selon cette Figure, aucun pic montrant la synthèse de la zéolithe n'est visible durant la première journée. Ceci traduit le fait que le temps du début de cristallisation n'est pas encore atteint. Les nouvelles liaisons entre les groupements silanols et aluminols ne sont pas encore bien établies.

A la seconde journée on voit apparaître de nouveaux pics dont les plus intenses sont à 2 $\theta = 6,16$; $10,15$; $23,56$ et $31,23$. Ils indiquent le début de la formation d'un nouveau cristal. Tous les pics obtenus à la deuxième journée réapparaissent à la troisième journée avec une forte intensité. Les pics les plus intenses obtenus à la quatrième journée sont 2 $\theta = 6,26$; $10,17$; $11,93$; $15,63$; $18,68$; $23,59$ et $31,29$.

Tous les pics ainsi obtenus de la deuxième journée à la quatrième journée sont ceux d'une zéolithe de type Y [234-237]. Le pic obtenu à 2 $\theta = 26,71$ est celui du quartz. De ces résultats, nous pouvons mentionner que la synthèse d'une zéolithe de type Y à l'aide de ce matériau argileux requiert deux jours de cristallisation et que le temps de cristallisation influence la synthèse de ce matériau [229, 234, 242, 243].

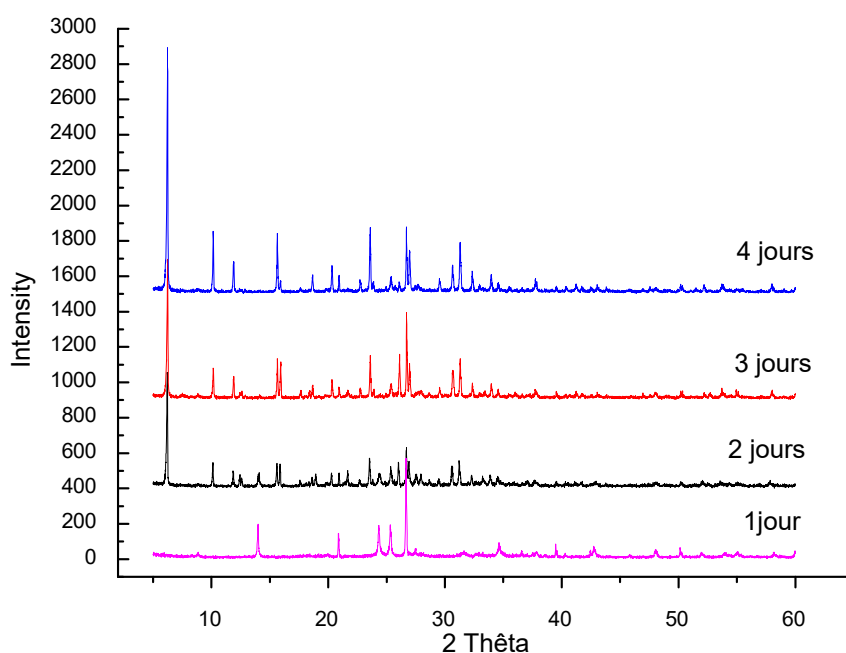


Figure 60: Diffractogramme des rayons X des zéolithes NaY obtenues durant 1, 2,3 et 4 jours de cristallisation.

La spectroscopie à transformée de Fourier des échantillons de zéolithe synthétisés durant 1, 2, 3 et 4 j se trouvent dans la figure 61 ci-dessous. De ces spectres, on remarque la présence des pics dans l'intervalle 400 à 1200 cm^{-1} . Ils représentent les fonctions Si-O-Si ($970,099\text{ cm}^{-1}$) et Si-O-Al ($464, 798 ; 707,805\text{ cm}^{-1}$). Ces pics typiques à une zéolithe Y[244]. Ce résultat montre que durant la première journée de cristallisation, les liaisons chimiques de base sur lesquelles vont s'accroître le cristal sont en cours de cristallisation et c'est pour cette raison que la bande du spectre allant de 2000 à 4000 cm^{-1} ne présente aucun pic. Mais à partir de la deuxième journée, on voit apparaître des pics à 2000 et à 4000 cm^{-1} . Ceci indique une saturation des fonctions Si-O-Si et Si-O-Al avec une superposition de plusieurs couches octaédriques et tétraédriques. C'est pour cette raison que, lorsque ces matériaux sont exposés à l'air libre, ils absorbent l'eau d'où l'apparition des pics à $2370,281$ et 3432 cm^{-1} qui représentent les fonctions Si-OH et Al-OH dans cette zone. L'interprétation du spectre ATR des zéolithes synthétisées durant 1, 2, 3 et 4 j de cristallisation montre que les fonctions chimiques favorables à la croissance du cristal sont stables à partir de la deuxième journée de cristallisation. Ce résultat montre que le temps de cristallisation influence la synthèse de ces zéolithes.

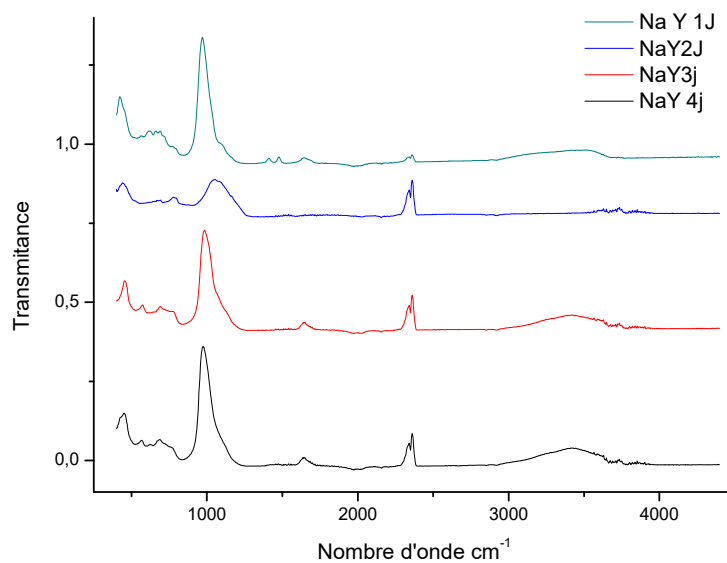


Figure 61: FTTIR-ATR des zéolithes synthétisées durant 1, 2, 3 et 4 jours de cristallisation.

La composition chimique de chaque produit (Tableau XXVII) obtenu aux temps de cristallisation 1, 2, 3 et 4 j à l'aide de la fluorescence X se trouve dans le Tableau ci-dessous. On peut remarquer que les éléments qui sont en grande quantité dans ces matériaux sont le silicium et l'aluminium. Le titane et le fer sont en faibles proportions. Les éléments comme le potassium, le zirconium, le sodium, le calcium, le yttrium et le niobium y sont présents sous forme de traces.

Les valeurs de Si/Al obtenus pour ces matériaux sont 1,95 (1j), 2,78 (2j), 2,81(3j) et 2,47 (4j). Ce résultat s'explique par le fait que, durant la première journée, le temps de cristallisation qui devait permettre aux liaisons formées pendant le temps d'action de se stabiliser n'est pas encore atteint. C'est pour cette raison que l'on obtient une valeur du rapport Si/Al qui n'est pas proche de celui d'une zéolithe de type Y. Cependant, à partir de la deuxième journée jusqu'à la quatrième journée, les valeurs de ce rapport sont similaires à celui d'une zéolithe de type Y standard. Ceci montre effectivement que la zéolithe Y a été synthétisée. À partir de la deuxième journée de cristallisation, les phases cristallines obtenues sont les mêmes jusqu'à la quatrième journée. Ce résultat est en conformité avec celui obtenu lors de l'analyse de la DRX de ces matériaux. Ceci montre donc que le temps de cristallisation a un effet sur la composition chimique de cette zéolithe.

Tableau XXVIII: Composition chimique des zéolithes Y aux temps de cristallisation 1, 2, 3 et 4 jour.

Elément chimique	NaY 1j-	NaY 2j	NaY 3j	NaY 4j
Si	42,11	59,68	58,99	54,67
Al	21,55	21,43	20,97	22,12
Ti	28,89	13,19	13,71	15,76
Fe	5,26	3,54	4,13	4,32
K	0,24	0,63	0,77	0,87
Zr	1,38	0,63	0,74	0,77
Na	0,18	0,26	0,86	0,92
Ca	0,30	0,60	0,56	0,49
Y	0,04	0,02	0,02	0,02
Nb	0,05	0,05	0,06	0,06
Si/Al	1,95	2,78	2,81	2,47

L'analyse des micrographes (figure 62) ci-dessous des zéolithes de type Y obtenues selon le temps de cristallisation montre que pendant la première journée, la zéolithe obtenue ne montre aucune forme particulière. Mais à partir de la deuxième journée, on voit apparaître des pseudo-hexagones de très petites dimensions qui s'empilent les uns sur les autres. Cette forme se précise au fur et à mesure que le temps de cristallisation augmente. A la quatrième journée, les pseudo-hexagone obtenus sont beaucoup plus précis. Ceci montre à cet effet que le temps de cristallisation affecte la morphologie de la zéolithe obtenue.

L'observation de la surface de ces matériaux à chaque temps de cristallisation (figure 62) montre qu'à la première journée, la surface de ce matériau n'est presque pas poreuse et à

partir de la deuxième journée, on voit apparaître des pores de diamètres différents. La dimension de ces pores diminue avec le temps de cristallisation comme le montre l'image de la troisième journée et c'est pour cette raison qu'à la quatrième journée, ces pores sont encore de dimensions plus petites.

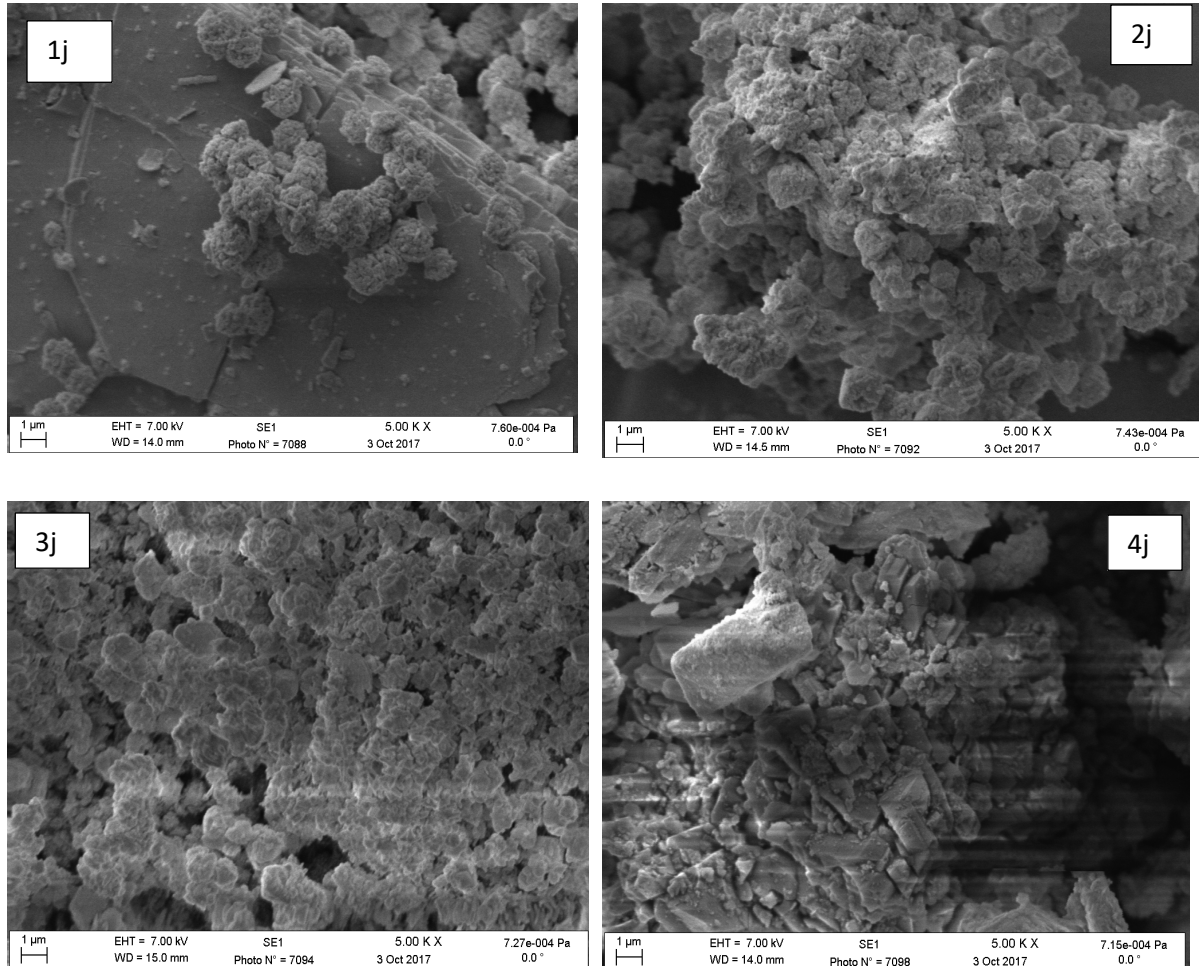


Figure 62: Micrographes des zéolithes obtenues à 1, 2, 3 et 4j de cristallisation.

L'analyse EDX (figure 63) obtenus des zéolithes synthétisées en fonction du temps de cristallisation montre que les matériaux obtenus sont principalement riches en silicium et en aluminium. Les éléments comme le fer et le titane ont des intensités de pic faibles. Ce résultat est conforme à celui obtenu de la fluorescence X de ces échantillons. De plus, selon ces spectres, on peut remarquer que l'intensité de l'atome de silicium est largement supérieure à celles de l'aluminium à la première journée. A partir de la deuxième journée, cette intensité est plus grande que le double de celui de l'aluminium et il en est de même à la troisième et à la quatrième journée. Ce résultat montre que, à partir de la deuxième journée de cristallisation si l'on se réfère au rapport Si/Al, le produit obtenu est une zéolithe de type Y. Ce résultat est conforme à

celui obtenu de la fluorescence X de ces matériaux. La figure ci-dessous est une vue de ces spectres.

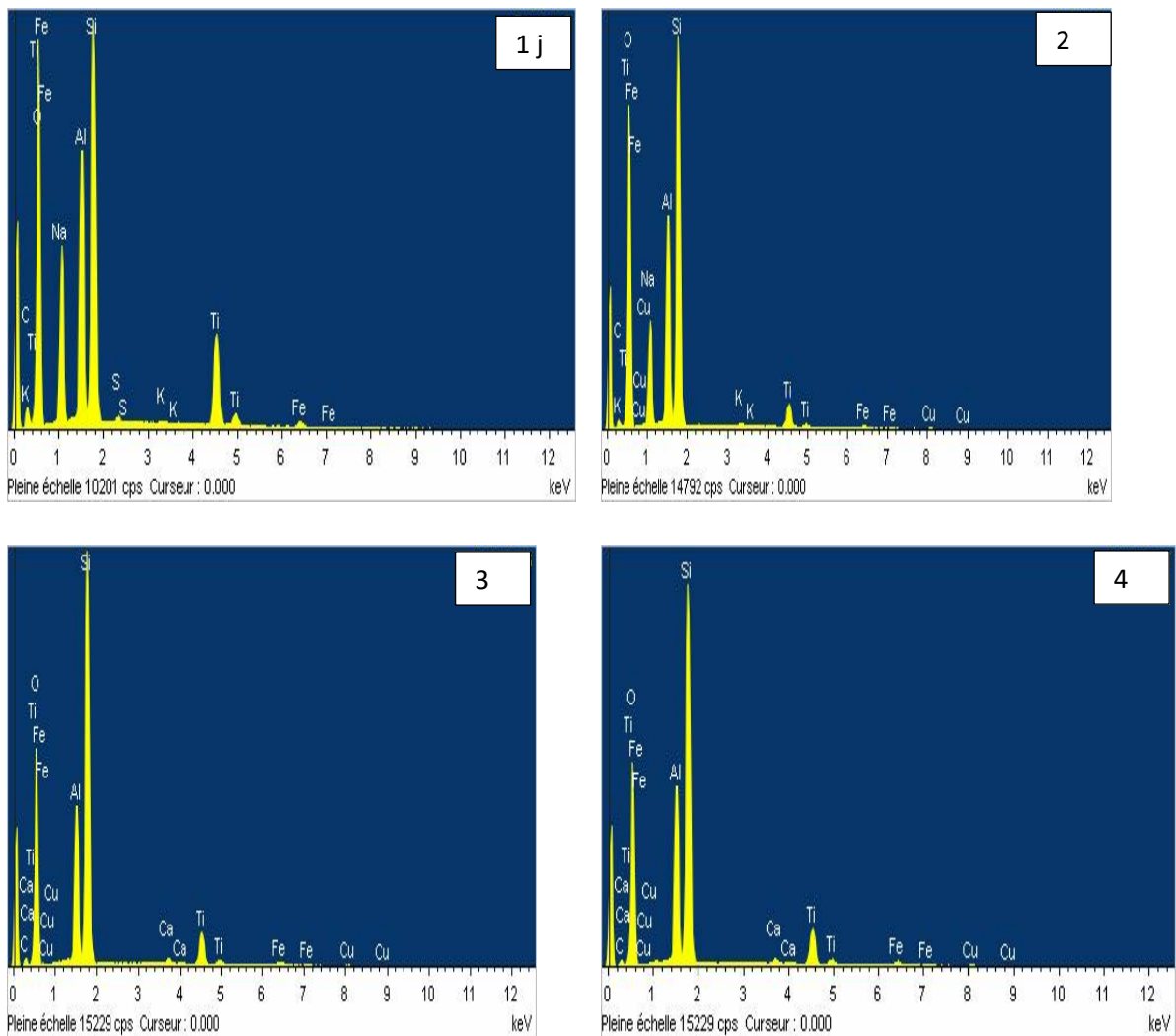


Figure 63: EDX des zéolithes Y obtenues 1, 2, 3 et 4 jours de cristallisation.

Nous pouvons mentionner au regard de l'analyse des résultats obtenus suite aux différentes méthodes de caractérisations effectuées sur les zéolithes de type Y synthétisées au temps de cristallisation respectives 1, 2, 3 et 4j, que la synthèse des zéolithes Y à partir de l'argile provenant de la zone d'Akilbenza est fortement influencée par le temps de cristallisation. La croissance du cristal augmente avec le temps de cristallisation. Cependant, une durée de cristallisation de deux jours est suffisante pour la synthèse de cette zéolithe.

Parvenus à la fin de cette partie dont l'objectif était de montrer comment on peut faire la synthèse des zéolithes à partir de l'argile provenant du village Akilbenza, une localité de la région de l'Est du Cameroun, nous pouvons souligner que l'argile provenant de cette zone du Cameroun est le kaolin riche en kaolinite. L'usage de ce matériau pour la synthèse des zéolithes

montre qu'un temps de cristallisation de 2 jours est nécessaire pour l'obtention des zéolithes Y et L,A. les propriétés de ces matériaux (diamètre des pores, surface spécifique) indiquent qu'ils peuvent être utilisés comme adsorbants ou catalyseurs.

III.2. Résultats de l'adsorption des ions cuivre

L'adsorption des ions cuivre a été réalisée avec le kaolin, la zéolithe de type L et A et la zéolithe de type Y. Ceci afin d'évaluer leurs performances pour le retrait des ions cuivre en solution aqueuse. Pour atteindre cet objectif, l'influence des paramètres tels que le temps de contact, le pH initial, la masse de l'adsorbant, la température et la concentration initiale ont été étudiés afin de déterminer le meilleur adsorbant et les conditions optimum d'adsorption. Il s'en est suivi par la recherche du mécanisme d'adsorption, de l'étude thermodynamique et la cinétique chimique qui gouverne l'adsorption des ions cuivre sur chacun de ces matériaux.

III.2.1. Influence du temps de contact

L'effet du temps de contact sur l'adsorption des ions cuivre par le kaolin, la zéolithe L et A et la zéolithe de type Y s'est réalisé à différents intervalles de temps compris entre 0 et 60 min. Les résultats ainsi obtenus pour chaque adsorbant se trouvent dans la figure 64. Pour chaque adsorbant, l'adsorption augmente avec le temps de contact et atteint l'équilibre après une agitation de 15 min pour le kaolin, la zéolithe de type Y et 25 min pour la zéolithe de type L, A. Pour chacun de ces matériaux, l'adsorption des ions cuivre se déroule en deux phases. La première phase se trouve entre 0 et 10 min pour tous les adsorbants. Durant cette phase, les ions cuivre sont successivement adsorbés et on assiste alors à une occupation progressive de ces sites jusqu'à saturation de ceux-ci ce qui justifie l'obtention du plateau au-delà de 25 min pour la zéolithe L, A et 10 min pour les autres adsorbants. Ces résultats indiquent que l'équilibre est atteint.

L'augmentation de la quantité adsorbée avec le temps de contact se justifie par une diminution de la résistance au transfert de masse dans la solution et à une augmentation de l'énergie cinétique des ions hydratés. Cette barrière de résistance s'affaiblit avec l'augmentation du temps de contact et on assiste de ce fait à une forte mobilité des ions cuivre en solution et par conséquent à une diffusion des ions cuivre dans les pores de l'adsorbant. Pour la zéolithe de type L, A cette barrière de résistance au transfert de masse est plus forte et c'est ce qui justifie la valeur de son temps de contact qui est plus élevé. De plus la présence de plusieurs phases cristallines dans cette structure cristalline constitue un obstacle pour la diffusion des ions cuivre à travers les micropores de ce matériau.

Exposé au même temps de contact, les quantités adsorbées augmentent dans l'ordre Kaolin (25 mg/g), zéolithe L,A (118 mg/g) et la zéolithe Y (177 mg/g).

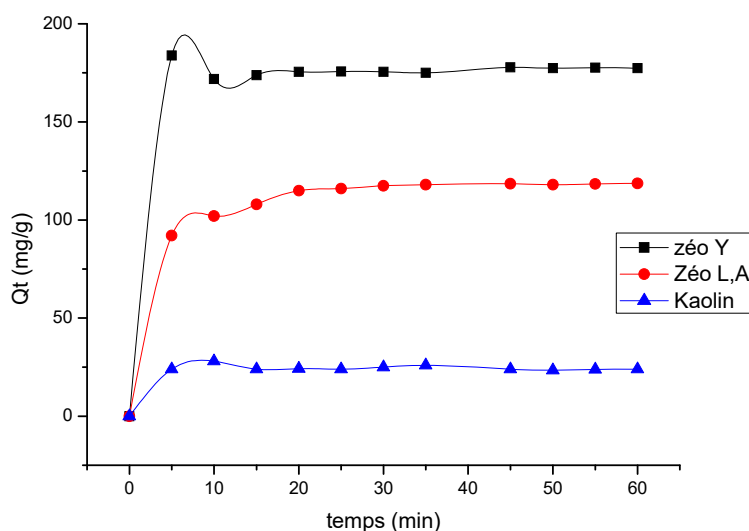


Figure 64: Influence du temps de contact.

III.2.2. Influence du pH initial

Les résultats obtenus pour l'étude de l'influence du pH initial sur l'adsorption des ions cuivre par chacun de ces adsorbants se trouvent dans la figure 65. Pour le kaolin, la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation du pH et a tendance à se stabiliser à partir de pH = 3,5. Ce résultat est dû à la présence des groupements hydroxyle internes qui ont été décelés à 1000 cm^{-1} sur chacun de ces matériaux. De plus en milieu fortement acide, certains ions silicium sont libérés et rendent par conséquent la surface de ces matériaux fortement hydroxylés. Tous ces groupements fonctionnels forment donc alors des complexes métalliques avec les ions cuivre. Avec l'augmentation du pH, il y a moins de rupture de liaisons Si-O-Al et c'est pour cette raison que l'on assiste à une réduction de la quantité adsorbée. Le pH n'a presque donc plus d'influence sur l'adsorption.

Pour la zéolithe de type L, A la quantité adsorbée augmente avec le pH au point d'atteindre un maximum à pH= 3,7 et commence donc à diminuer. Ce résultat est dû à une compétition entre les ions H^+ et les ions Cu^{2+} à l'accès des ions aux sites actifs. L'adsorption se déroule donc par échange cationique entre les ions Na^+ , Mg^{2+} cations compensateurs de charges négatives de la maille cristalline et les ions Cu^{2+} . L'augmentation du pH implique une diminution des ions H^+ en solution et par conséquent à un accès facile des ions Cu^{2+} à ces sites actifs. A partir de pH= 3,5, la présence des doublets électroniques libres de l'atome d'oxygène

occasionne la formation des complexes de cuivre à la surface de ce matériau. La formation de ce complexe diminue donc avec l'augmentation du pH et c'est pour cette raison que l'on assiste à une diminution de la quantité adsorbée.

La surface de la zéolithe de type Y est basique et a une valeur de pH = 10 qui est celle de la fin du lavage de ce matériau. Elle contient ainsi des fonctions M-ONa et des cations métalliques dans sa maille cristalline. En milieu acide, les ions cuivre et les ions H⁺ vont entrer en compétition pour la formation des fonctions M-OH et M-OCu. C'est pour cette raison qu'initialement, la quantité d'ions cuivre adsorbée augmente avec le pH aux valeurs comprises entre 3 et 3,5. Au-delà de cette valeur, il y a formation des complexes de cuivre à la surface de ce matériau et le pH n'a presque plus d'effet sur l'adsorption d'où la courbe obtenue.

Pour le kaolin, la quantité adsorbée est élevée à pH=3,1 et la quantité adsorbée est 35 mg/l. Par contre, pour la zéolithe L, A et Y, les quantités maximales 126 et 171 mg/l sont obtenues au pH 3,5 et 3,6 respectivement. Ces résultats montrent que le pH initial influence l'adsorption des ions cuivre sur ces adsorbants. La zéolithe de type Y demeure le matériau qui possède une grande capacité d'adsorption.

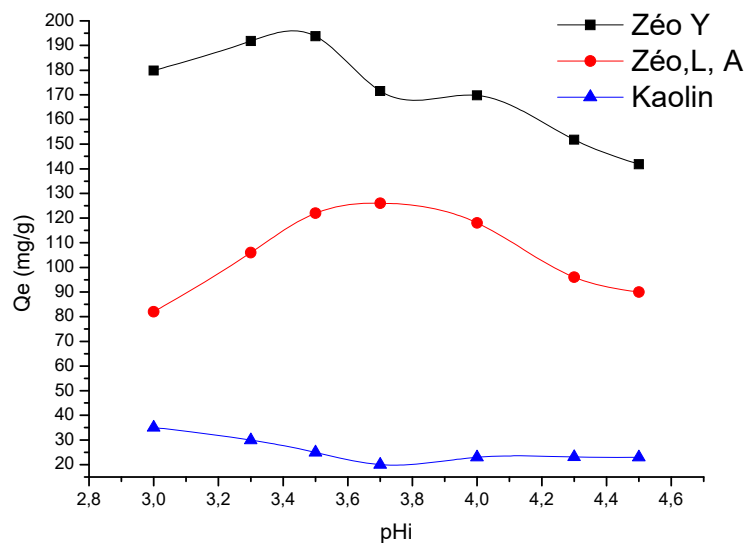


Figure 65: Influence du pH initial.

III.2.3. Influence de la masse initiale

Les résultats obtenus pour cette étude se trouvent dans la figure 66. On peut remarquer que pour chaque adsorbant, la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation de la masse initiale et a tendance à se stabiliser aux masses 0,3 et 0,35 g. En effet, pour une faible quantité d'adsorbants, il y'a une forte dispersion des ions cuivre dans les sites d'adsorption qui sont plus

disponibles. Au fur et à mesure que cette masse augmente, les particules d'adsorbant ont tendance à s'accumuler et à former des flocons ou des agrégats rendant ainsi l'accès difficile aux sites d'adsorption. Ce phénomène est plus favorable pour le kaolin. Pour la zéolithe L, A et la zéolithe de type Y, cette agglomération réduit l'accès aux cages et par conséquent à l'échange ionique.

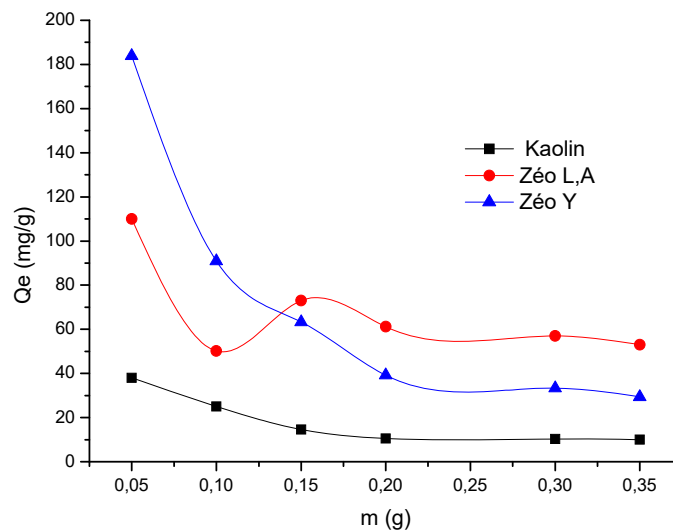


Figure 66 : Influence de la masse initiale

III.2.4. Influence de la température

Les résultats obtenus de l'étude de l'influence de la température sur l'adsorption des ions cuivre sur le kaolin, la zéolithe L,A et la zéolithe Na-Y se trouvent dans la figure 67. Les quantités d'ions cuivre adsorbées par chaque adsorbant augmentent avec la température. Ceci traduit le fait que l'adsorption des ions cuivre par ces adsorbants requiert une énergie d'activation et la température permet de venir à bout de cette barrière d'énergie. En effet, elle réduit l'épaisseur des couches de liaison qui entourent l'adsorbant de telle sorte que la résistance au transfert de masse de l'adsorbant est réduite et permet donc aux ions cuivre de s'attacher à la surface de l'adsorbant. Ce résultat est aussi dû à la création de certains sites d'adsorption additionnels à cause de la dilution de certaines particules à la surface de ces adsorbants à une température supérieure à celle ambiante qui favorise à cet effet la diffusion des ions cuivre à travers les pores de ces adsorbants.

Le résultat obtenu de cette étude de l'effet de la température sur l'adsorption des ions cuivre par ces adsorbants suggère une interaction endothermique. Parmi ces adsorbants, Na-Y a une meilleure interaction pour l'adsorption des ions cuivre. La surface spécifique et la porosité de ce matériau peuvent être la justification de ce résultat.

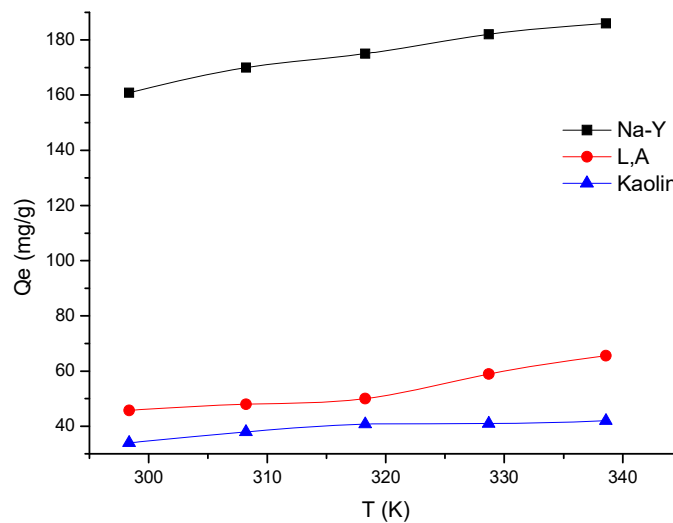


Figure 67: Effet de la température initiale sur l'adsorption des ions cuivre par le kaolin, la zéolithe NaY et la zéolithe L,A

III.2.5. Influence de la concentration initiale

Les résultats obtenus lors de l'étude de l'influence de la concentration initiale en ions cuivre se trouvent dans la figure 68. Selon cette figure, les quantités adsorbées augmentent dans le même sens que la concentration pour tous ces adsorbants. En effet, après la formation d'une monocouche sur la surface de chaque adsorbant par une diffusion externe, il s'ensuit une diffusion à travers les méso et les micropores de ces adsorbants. De plus, Ces résultats montrent qu'un gradient de concentration élevé en ions cuivre agit comme une force d'entraînement permettant de vaincre la résistance de transfert de masse entre la solution et la surface de l'adsorbant. Les quantités maximales adsorbées varient selon les caractéristiques propres à chaque matériau. Elles sont de 76 ; 171 et 230 mg/ g pour le kaolin, la zéolithe L, A et la zéolithe de type Y respectivement. Selon ces résultats, la zéolithe NaY adsorbe idéalement les ions cuivre que la zéolithe L, A. Cela est dû aux fonctions chimiques qui se trouvent à la surface de ces adsorbants et à la dimension moyenne de ces pores. En milieu acide, le cuivre étant plus électronégatif que le fer, le magnésium, le fer et le zinc va donc expulser ces métaux des sites d'adsorption et occuper ainsi leurs positions. Il s'en suivra une saturation des ions cuivre dans les micros et les méso pores de cet adsorbant. Avec la présence des groupements OH internes à ce matériau et à leurs proximités avec les atomes de cuivre, il va se produire une complexation autour du métal central qui est le cuivre. Ce phénomène s'accroîtra plus dans un milieu qui contient ou qui a plus de faculté à produire des groupements OH.

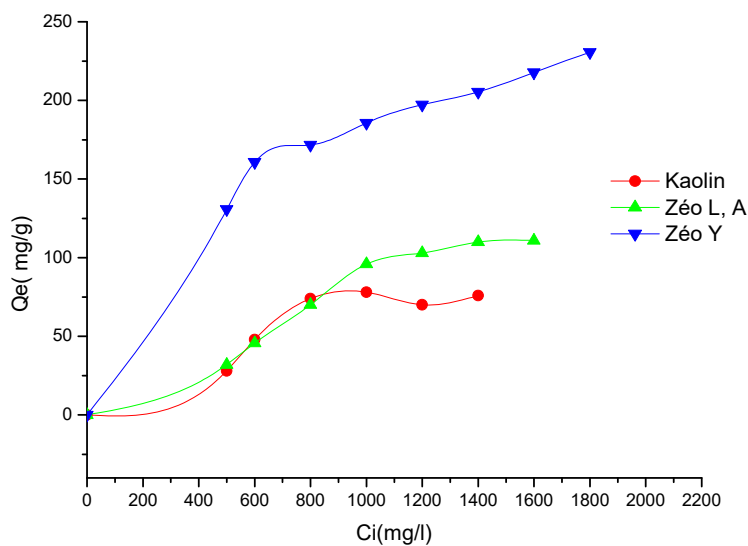


Figure 68: Influence de la concentration initiale en ions cuivre sur son adsorption par le kaolin, la zéolithe L, A et la zéolithe de type Y.

L'adsorption des ions cuivre sur des matériaux provenant de la modification de l'argile a été réalisée afin d'élucider les conditions optimums de retrait de ces ions en solution aqueuse. A cette issue, on peut noter que tous ces matériaux adsorbent ces ions et que les conditions optimums d'adsorption dépendent des propriétés intrinsèques de chacun d'eux qu'il convient d'expliquer le mécanisme d'adsorption. A cet effet, la modélisation de la cinétique, l'étude thermodynamique et de l'isotherme d'adsorption des ions cuivre sur chacun de ces matériaux permet de comprendre ce mécanisme.

III.2.6. Cinétique de l'adsorption des ions cuivre par le kaolin, la zéolithe L,A et la zéolithe de type Y

Les paramètres cinétiques obtenus en utilisant les données expérimentales pour les modèles cinétiques utilisés se trouvent dans le Tableau XXVIII. Les coefficients de corrélation des modèles cinétiques de pseudo- premier ordre ($R^2= 0.9999$), pseudo-second ordre ($R^2= 0.9999$), Elovich ($R^2=0.9938$) et de diffusion intraparticulaire ($R^2= 0.9991$) sont tous supérieurs à 0.96 pour tous ces adsorbants. Parmi tous ces modèles cinétiques, le modèle cinétique de pseudo-premier ordre a la plus petite erreur relative qui est 0,054. Ce résultat indique que ce modèle peut être utilisé pour décrire la cinétique d'adsorption des ions cuivre sur ces adsorbants. Par contre, les constantes d'adsorption et de désorption d'Elovich sont très distantes pour tous ces matériaux. De plus les constantes de vitesse obtenues pour les modèles cinétiques de pseudo-second ordre sont plus élevées que celles obtenues pour le modèle cinétique de

pseudo premier- ordre. Ceci traduit le fait que la chimisorption est le processus dominant et par conséquent le modèle cinétique de pseudo-second ordre pourrait mieux correspondre à l'adsorption des ions cuivre sur ces matériaux. Ce qui est en contraste avec le modèle cinétique de pseudo-premier ordre. Ainsi, l'adsorption des ions cuivre sur ces adsorbants pourrait être une combinaison entre la physisorption et chimisorption.

Selon l'équation de diffusion intra particulaire, le processus d'adsorption des matériaux poreux se déroule généralement en plusieurs étapes. Elle implique le transport de l'adsorbat à la solution, suivi par une diffusion des particules à travers les pores de l'adsorbant et enfin une adsorption progressive de ceux sur les sites actifs de ce matériau poreux jusqu'à saturation. Lorsque la courbe obtenue par une application de ce modèle cinétique sur les données expérimentales est une droite qui passe par l'origine, le mécanisme d'adsorption est contrôlé par la diffusion des particules à travers les pores de l'adsorbant. Mais si cette courbe est une suite de plusieurs segments de droite qui ne passent par l'origine, le mécanisme d'adsorption sur ce matériau poreux se déroule en deux ou plus de deux étapes : transport de masse à travers le film de la solution ou adsorption externe, diffusion des particules dans les pores, puis adsorption interne sur les sites actifs de l'adsorbant.

Dans le présent travail et selon la Figure 69, les courbes obtenues en utilisant ce modèle cinétique ne sont pas des droites qui passent par l'origine pour tous ces adsorbants. Mais ce sont des paraboles qui présentent plusieurs segments de droites. Elles indiquent que plusieurs étapes sont impliquées dans le mécanisme d'adsorption des ions cuivre par ces adsorbants. Le mécanisme est : transport de masse à travers la solution, diffusion progressive des particules à travers les pores de l'adsorbant et adsorption sur les sites actifs. Cependant, ce mécanisme ne se déroule pas à la même vitesse pour tous ces adsorbants. Cela est dû à leurs constantes de diffusion qui sont spécifiques à chaque matériau et au diamètre des pores de ceux-ci. En effet, le rayon ionique du cuivre (II) étant de 0,91 Å et le diamètre des pores des adsorbants étant 19,41, 12,55 et 10,207 nm pour le kaolin, la zéolithe L, A et la zéolithe Na-Y respectivement, la diffusion de cet ion à travers les pores de ceux-ci pourrait dépendre des fonctions chimiques qui se trouvent sur les sites actifs de chaque adsorbant et expliquerait donc les valeurs obtenues pour les constantes de diffusion.

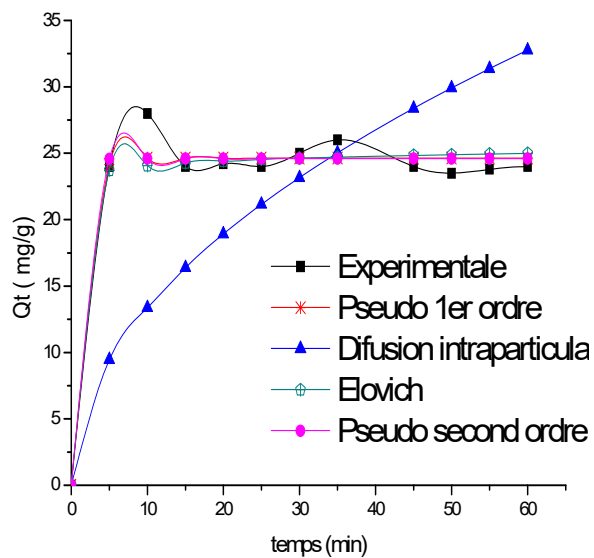


figure 69.a : Kaolin

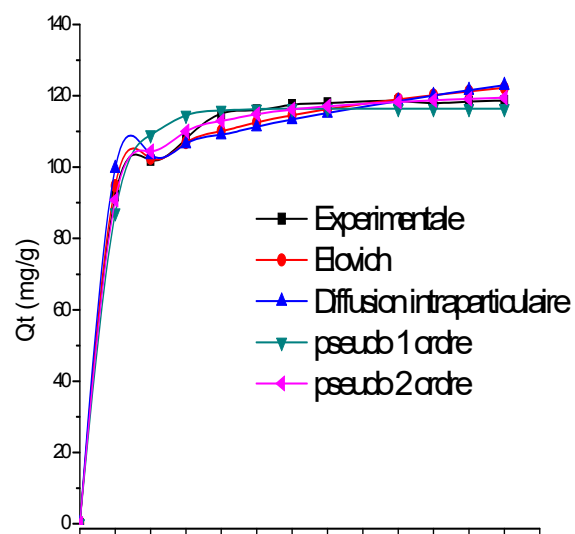


Figure 69.d : Zéo L, A

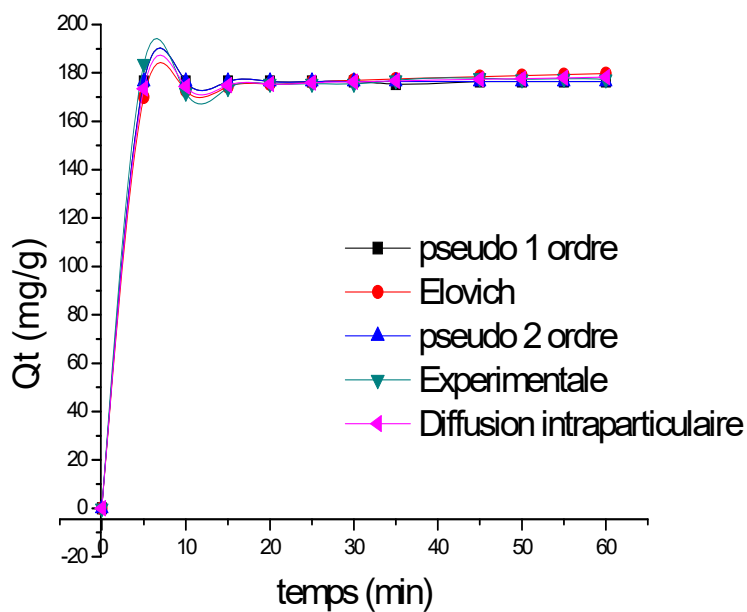


Figure 69.e : Zéolithe Y

Figure 69: Modélisation cinétique de l'adsorption des ions cuivre sur le kaolin, la zéolithe L,A et la zéolithe Y

Tableau XXIX: Constantes des modèles cinétiques pour chaque adsorbant.

Modèle cinétique	Constante	Kaolin	L, A	Na- Y
pseudo 1^{er} ordre	K (min ⁻¹)	0,77	0,276	2,57
	Qexp (mg/g)	24	117	176
	Qe cal (mg/g)	24,63	116	176,45
	R ²	0,99999	0,99999	0,999995
	SE	0,14	0,311	0,316
pseudo 2nd ordre	K (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	4,88	0,0045	9,13
	Qexp (mg/g)	24	118	176
	Qe cal (mg/g)	24,60	122,98	176,45
	R ²	0,99999	0,99998	0,999994
	SE	0,198	0,66	0,88
Elovich	α	1,19 E19	11929,37	9,5 E 18
	β	1,94	0,096	0,258
	R ²	0,9938	0,9998	0,99999
	SE	13,08	0,32	0,13
Diffusion intraparticulaire	Kin	4,23	4,222	0,848
	α	52	90,22	171,63
	R ²	0,99991	0,9998	0,999997
	SE	6,19	6,19	0,70

De manière générale, on peut mentionner que la cinétique d'adsorption des ions cuivre sur le kaolin, la zéolithe L, A et la zéolithe de type Y varie selon les caractéristiques propres de chacun de ces matériaux. Elle est plus descriptible par le modèle cinétique de pseudo-second ordre pour tous ces adsorbants. En effet, les particules de cuivre qui sont fortement diffusées à travers les micropores et les méso pores de ces adsorbants atteignent les sites actifs où ils occupent la place des métaux expulsés. Ces atomes de cuivre en milieu acide, forment des complexes avec les groupements hydroxyle qui se trouvent à la surface de ces matériaux. Les liaisons ainsi formées sont rigides et c'est pour cette raison que les constantes de sorption sont plus élevées pour l'adsorption que la désorption selon Elovich. Mais cette cinétique implique une combinaison entre la physisorption et la chimisorption.

III.2.7. Isotherme d'adsorption des ions cuivre par le kaolin, la zéolithe L,A et la zéolithe de type Y

III.2.7.1. Isotherme d'adsorption des ions cuivre par le kaolin

Selon la Fig 70.a, tous les modèles d'isotherme utilisés pour décrire l'isotherme d'adsorption des ions cuivre sur ce matériau se rapprochent de la courbe des données expérimentales. Cela indique que ces modèles peuvent être utilisés pour décrire les interactions qui ont lieu lors de l'adsorption des ions cuivre sur la kaolinite. Cependant, selon les valeurs des constantes obtenues, tous ces modèles d'isotherme ont un coefficient de corrélation supérieur à 0,96. Mais les isothermes de Langmuir et Freundlich qui ont ces coefficients 0,9996 et 0,9998 respectivement qui sont les plus élevés et les erreurs relatives similaires qui sont 5,85 et 5,21 traduisent le fait que ces deux modèles expliquent au mieux l'isotherme d'adsorption des ions cuivre sur ce matériau. La constante de l'isotherme de Freundlich $1/n$ est 0,23 est inférieure à 1, de même que le facteur de séparation de l'isotherme de Langmuir qui a pour valeur moyenne 0,36 montrent une adsorption favorable des ions cuivre sur ce matériau. Les modèles d'isotherme ainsi retenus indiquent que la surface de l'adsorbant est hétérogène. Il se forme ainsi plusieurs couches d'adsorbat à la surface de ce matériau. La surface de la kaolinite est donc hétérogène. La valeur de l'énergie obtenue à partir de l'isotherme de Temkin est 12,05 j/mol. Ce qui indique que l'adsorption des ions cuivre sur le kaolin est une chimisorption.

III.2.7.2. Isotherme d'adsorption des ions cuivre par la zéolithe L, A

Selon la Fig 70.d, les isothermes de Freundlich et Redlich Petersen se rapprochent plus de la courbe traduisant les données expérimentales que les autres modèles. Au vu des constantes obtenues de ces modèles qui se trouvent dans le tableau 18, on peut remarquer que tous les

modèles d'isotherme ont un coefficient de corrélation R^2 supérieur à 0,96. Cependant, le modèle de Freundlich et de Redlich-Petersen ont des valeurs plus élevées que les autres. En se référant à l'erreur relative, on peut remarquer que le modèle de Freundlich ($SE= 6,71$) se rapproche plus du modèle expérimental que le modèle de Redlich-Petersen ($SE= 8,62$). La constante $1/n = 0,84$ est inférieure à 1 et montre que l'adsorption des ions cuivre est favorable sur ce matériau. L'isotherme d'adsorption obtenue traduit de ce fait que la surface de l'adsorbant est hétérogène et indique la formation de plusieurs couches de cuivre à la surface de l'adsorbant. La valeur de l'énergie d'adsorption obtenue selon l'isotherme de Temkin est $13,53 \text{ j/mol}$ et dénote ainsi une physisorption qui se traduit par une formation des liaisons chimiques labiles à la surface du matériau par un phénomène d'échange ionique ou par une attraction électrostatique.

III.2.7.2. Isotherme d'adsorption des ions cuivre par la zéolithe Y

Selon la Fig 70.e, à l'exception de l'isotherme de Langmuir, toutes les autres isothermes se rapprochent presque idéalement de la courbe obtenue des données expérimentales. Une observation des constantes obtenues de ce modèle qui se trouvent dans le tableau 18 indique que les coefficients de corrélation R^2 sont plus élevés pour l'isotherme de Freundlich, Temkin et Redlich Petersen. Les valeurs des erreurs relatives sont 0,33 ; 0,57 et 0,49 pour les isothermes de Freundlich, Temkin et Redlich Petersen respectivement. La constante de Freundlich $1/n$ est 0,23. Ce qui montre que l'adsorption des ions cuivre sur ce matériau est favorable et qu'il se forme plusieurs couches de cuivre à la surface de celui-ci. La valeur de l'énergie d'adsorption ($42,47 \text{ KJ/mol}$) obtenue par l'isotherme de Temkin indique une chimisorption. L'adsorption des ions cuivre sur ce matériau s'expliquerait donc par une diffusion des particules de cuivre à travers les pores de cet adsorbant où il s'établit des liaisons chimiques par attraction électrostatique ou des liaisons complexiométriques avec le métal central cuivre.

Tableau XXX: Constantes des isothermes calculées pour l'adsorption des ions cuivre par chaque adsorbant.

Modèle d'isotherme	Constantes	Kaolin	L, A	Na- Y
Langmuir	q_{Exp} (mg.mg ⁻¹)	76	110	205
	q_{Theo} (mg.mg ⁻¹)	103,5	89	422
	K_L (L. mg ⁻¹)	0,002	2,5 10 ³	0,0009
	R^2	0,9999	0,9986	0,9905
	SE	5,85	21,78	23,93
Freundlich	K_F (mg ^(1-1/n) L ^{1/n} g ⁻¹)	4,72	0,25	42
	1/n	0,33	0,84	0,23
	R^2	0,9998	0,9995	0,9999
	SE	5,21	6,71	0,33
	Temkin	A (L.mg ⁻¹)	0,209	0,763
B (J.mol ⁻¹)		12,502	13,539	42,47
R^2		0,9995	0,9993	0,9999
SE		6,12	3,62	0,571
Redlich		q_{mon}	2,55	0,854
	b	52	0,25	0,785
	α	0,14	0,895	0,895
	R^2	0,9994	0,9995	0,9999
	SE	11,56	8,62	0,49

La modélisation de l'isotherme d'adsorption des ions cuivre sur le kaolin, la zéolithe L, A et la zéolithe de type Y a été réalisée afin de déterminer l'interaction entre les ions cuivre et la surface de chaque adsorbant. Nous pouvons noter que cette interaction varie selon les propriétés de surface de chaque adsorbant. Pour le kaolin, les modèles de Langmuir et de Freundlich décrivent le modèle d'adsorption. Pour la zéolithe L, A, ce sont les isothermes de Freundlich et de Redlich-petersen et pour la zéolithe de type Y, c'est l'isotherme de Freundlich. Tout ceci montre que la surface de tous ces matériaux est hétérogène et que l'adsorption s'y

déroule avec la formation de plusieurs couches de cuivre. Les valeurs d'énergie obtenues ici pour chaque adsorbant indiquent une chimisorption et une physisorption.

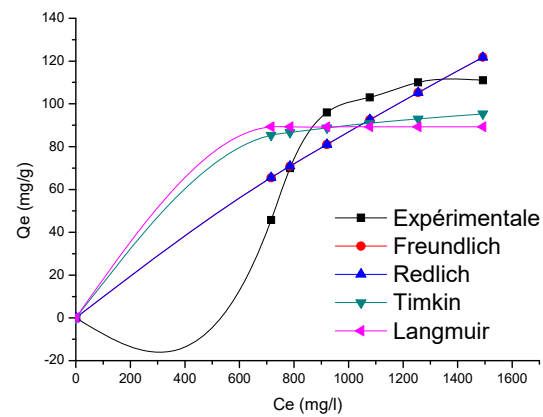
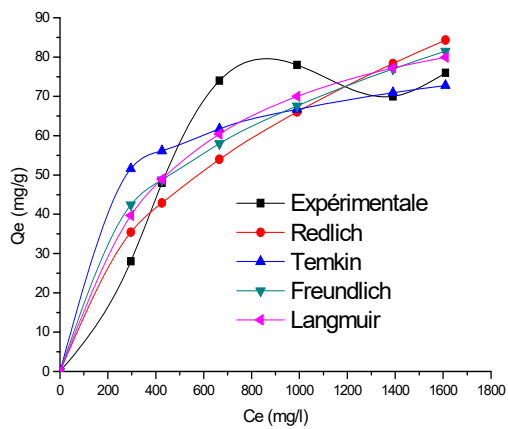


Figure 70.a: Isotherme d'adsorption sur la kaolinite

Figure 70.b: Isotherme d'adsorption sur la zéolithe L,

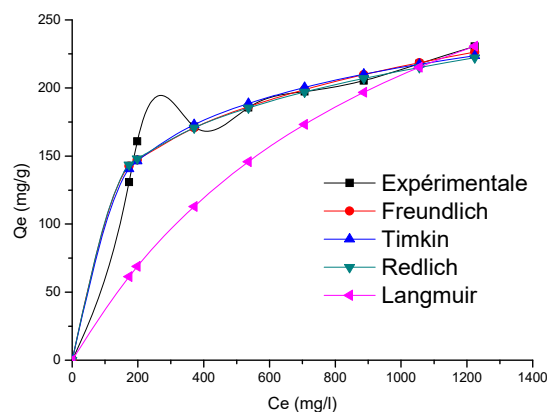


Figure 70.c : Isotherme d'adsorption des ions cuivre sur la zéolithe Y.

Figure 70: Isotherme d'adsorption des ions cuivre sur chaque adsorbant.

III.2.8. Etude thermodynamique de l'adsorption des ions cuivre par le kaolin, la zéolithe L,A et la zéolithe de type Y

Les valeurs de ΔH° et ΔS° ont été estimées à partir de la pente et de l'interception de cette courbe avec l'axe des ordonnées de la courbe $\text{Ln}k = f\left(\frac{1}{T}\right)$, (figure 71). Les valeurs obtenues de ΔH° , ΔS° et ΔG° se trouvent dans le tableau XXX. Il ressort de celui-ci que l'énergie d'adsorption est positive pour chaque adsorbant. Ces valeurs positives indiquent que l'adsorption des ions cuivre sur ces matériaux est une réaction endothermique.

Comme l'a suggéré les autres auteurs, les métaux de transition doivent être sous une forme fortement hydratée afin de pouvoir entrer dans de petites cavités[245]. De ce fait, le relâchement de l'eau de ces cations divalents sera le résultat de la valeur positive de l'entropie ΔS° . La valeur positive de l'entropie indique que les ions cuivre adsorbés sont moins hydratés qu'en solution aqueuse et traduit une augmentation du désordre au cours de la fixation des ions cuivre sur les sites actifs de ces adsorbants du système avec une variation de l'hydratation[246].

Dans le Tableau XXX, les valeurs négatives de l'énergie de Gibbs ΔG° montrent que le processus d'adsorption pour tous ces adsorbants (Akil, L,A et Na-Y) est spontané et le degré de spontanéité de ces réactions varie avec une augmentation de la température pour chaque adsorbant. Cependant la valeur de cette énergie pour chaque adsorbant indique que les énergies de liaison sont faibles. Ceci impliquerait la formation des liaisons de Van Der Waal au cours de cette adsorption. Parmi tous ces adsorbants, Na-Y a la plus petite valeur d'énergie et stipulent que le processus d'adsorption des ions cuivre est plus spontané et confirme le résultat obtenu dans les autres sections de ces études.

Généralement, la valeur de ΔH° peut donner une idée sur le type d'adsorption. Pour une physisorption, cette valeur est comprise entre 0 et 20 Kj/mol et pour une chimisorption, elle se situe entre 80 et 400 Kj/mol[247]. L'échange ionique correspond à une énergie comprise entre ces deux intervalles. Du Tableau XXX, les valeurs de ΔH° obtenues dans cette étude se trouvent toutes dans l'intervalle 0 à 40 Kj/mol et suggèrent que l'adsorption des ions cuivre sur Akil, , L,A et Na-Y sont une physisorption.

En combinant les analyses précédentes sur les valeurs B obtenues de l'isotherme de Temkin et celles de α et β du modèle cinétique d'Elovich, on peut conclure que l'adsorption des ions cuivre sur Akil, L,A et Na-Y n'implique pas seulement une physisorption mais aussi une échange ionique et une chimisorption. Mais cependant, les résultats obtenus de l'étude thermodynamique montrent que l'adsorption des ions cuivre sur ces matériaux est une physisorption.

Tableau XXXI: Valeurs de ΔH° , ΔS° et ΔG° pour l'adsorption des ions cuivre sur les adsorbants Akil, Met-Akil, Met-Dea, L,A et Na-Y

Sample	ΔH° (Kj/mol)	ΔS° (j/mol.K)	$-\Delta G^\circ$				R^2
			298 K	308 K	328 K	338 K	
Kaolin	0,39	-1,6	4,39	4,252	4,389	4,385	0,91
L,A	1.04	21.69	3.64	3.55	3.10	2.72	0.98
Na-Y	1.06	41.26	1.74	2.26	3.11	3.5	0.97

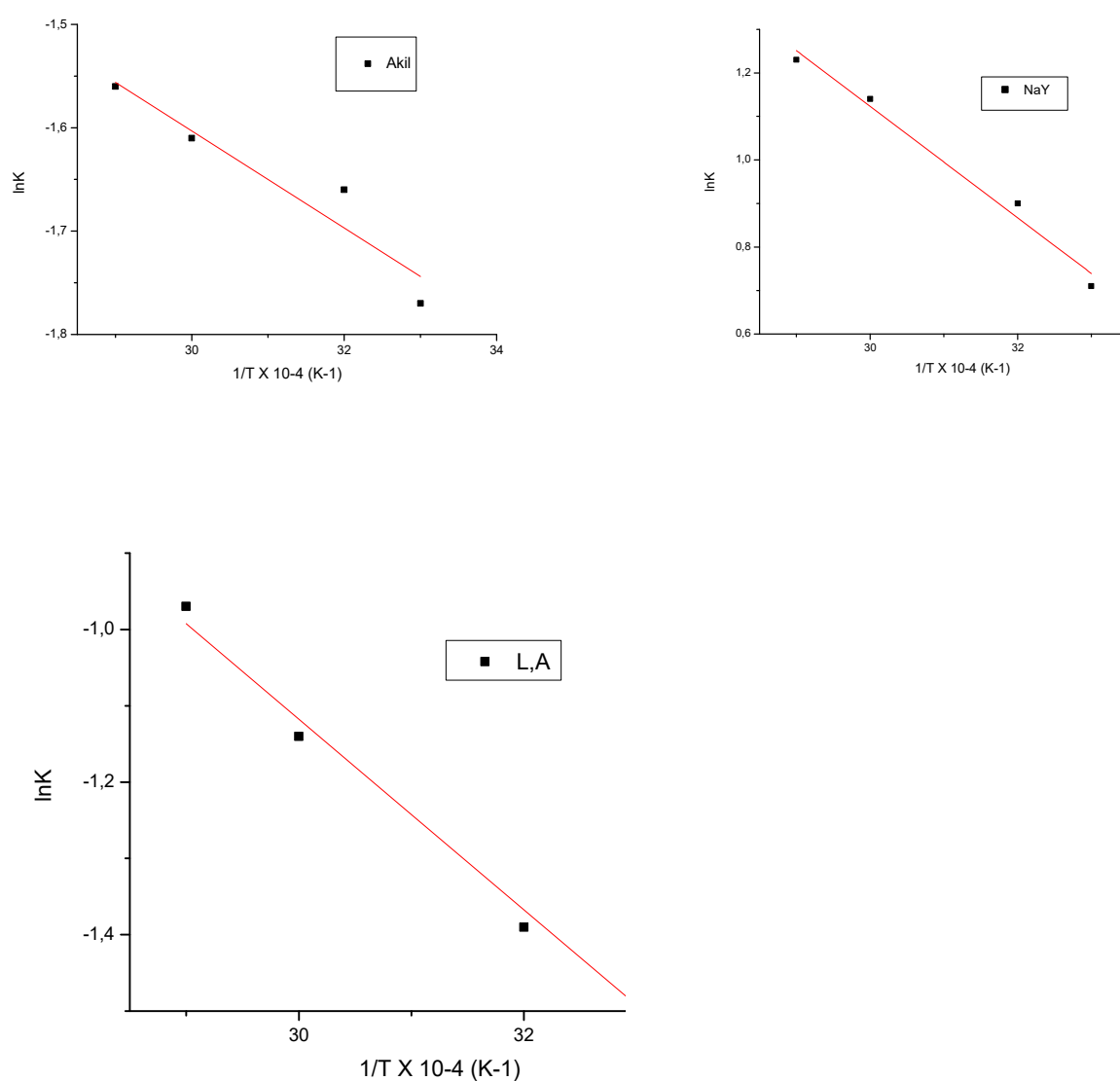


Figure 71: Tracé de lnK vs 1/T des ions cuivre adsorbés par Akil, L,A and Na-Y

- **Conclusion partielle**

Dans cette partie, nous avons montré comment l'argile provenant d'Akilbenza, une localité de la région de l'Est du Cameroun peut être utilisée pour faire l'adsorption des ions cuivre en solution aqueuse. Les produits utilisés pour faire cette adsorption des ions cuivre furent le kaolin, la zéolithe L,A et la zeolithe de type Y. Les quantités d'ions cuivre adsorbées varient pour tous ces adsorbants avec le temps de contact, le pH, la masse de l'adsorbant et la concentration initiale en ions cuivre. Le modèle cinétique relatif à l'adsorption des ions cuivre sur ces matériaux est le modèle cinétique de pseudo-2nd ordre. Cependant, aucune diffusion des particules de cuivre dans les pores de la kaolinite n'a pas été observée lors de l'adsorption des ions cuivre sur ces matériaux. Les isothermes d'adsorption varient selon l'adsorbat et l'adsorption se déroule par échange ionique ou par complexation des ions cuivre à la surface de l'adsorbant. Le mécanisme d'adsorption se déroule en plusieurs étapes. Les valeurs négatives de ΔG° indiquent que l'adsorption des ions cuivre sur ces matériaux poreux est une succession de réactions spontanées. Les valeurs positives de ΔH° et ΔS° quant à elles montrent que ces réactions sont endothermiques et l'état de désordre impliqué favorise l'adsorption de ces ions sur ces matériaux.

Les quantités adsorbées selon l'isotherme de Langmuir augmentent dans l'ordre suivant kaolinite (76 mg/g) et la zéolithe Y (205 mg/g). La zéolithe Y s'avère être le meilleur adsorbant pour le retrait des ions cuivre dans une solution aqueuse.

III.3. Transestérification catalytique de l'huile de friture usée par les catalyseurs hétérogènes

III.3.1. Caractérisation de l'huile de friture usée

III.3.1.1. Analyse du spectre IR de l'huile

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier de l'huile (figure 72) de friture usée montre deux bandes d'adsorption particulière : l'une vers 1750 cm^{-1} et l'autre vers 1300 cm^{-1} . Ces bandes, après interprétation, correspondent respectivement aux liaisons C=O et C-O de la fonction ester. Les autres bandes correspondent à une instauration (vers $3000\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$) et aux alcanes ($1470\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$). Ce résultat est une indication selon laquelle notre huile est un triglycéride et peut donc être utilisée pour faire les réactions de transestérification

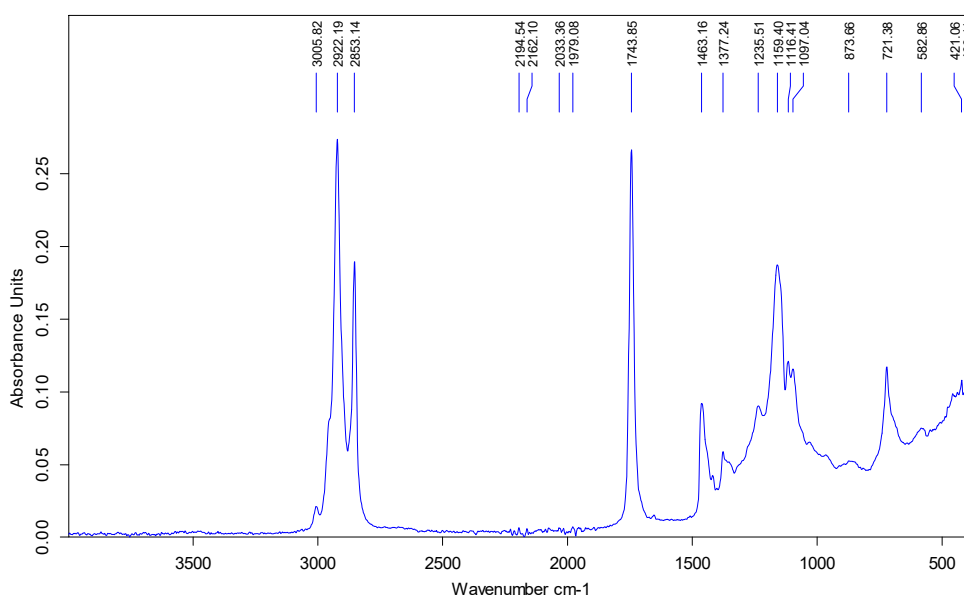


Figure 72: Spectre IR de l’huile de friture usée

III.3.1.2. Composition chimique de l’huile de friture usée

Les résultats obtenus suite à l’analyse de notre échantillon à une chromatographie haute performance couplée au spectre de masse nous ont permis de déterminer la composition en acides gras de l’huile de friture usée utilisée dans ce travail. Les données ainsi obtenues se trouvent dans le Tableau XXXII. Il ressort de l’analyse de ce Tableau que notre échantillon d’huile est constitué principalement de deux acides gras. Selon les travaux de Hamad de 2010, pour qu’une huile soit utilisée pour faire la réaction de transestérification, elle doit contenir au moins un corps gras or, dans le cas d’espèce, la nôtre contient 2 qui sont l’acide oléique et l’acide palmitique. Elle est donc favorable à une réaction de transestérification.

Tableau XXXII: Composition chimique de l’huile de friture usée

Acides gras	Corps gras	Poids moléculaire	Huile de friture
Caprylique	C8 :0	144,21	-
Caprique	C10 :0	172,26	-
Laurique	C12 :0	200,31	0,3
Myristique	C14 :0	228,37	0,83
Palmitique	C16 :0	256,42	35,5
Palmitoléique	C16 :1		0,22
Stéarique	C18 :0	284,47	3,63
Oléique	C18 :1	282,44	48,34
Linoléique	C18 :2	280,43	9,78
Arachidique	C20 :0	312,52	0,44

III.3.1.3. Indice d'acidité, taux d'impureté et taux d'humidité de l'huile de friture usée

Les valeurs du taux d'indice d'acidité, de teneur en eau et d'impureté obtenus pour notre échantillon d'huile sont respectivement 1,47, 1,02 et 1,1%. La première valeur indique que l'huile utilisée très faible en acides gras libres et son estérification influence très peu sur le taux d'avancement de la réaction de transestérification. La deuxième valeur stipule que cette huile est pauvre en eau et de ce fait, ne peut avoir d'effet sur le cours de la réaction. La troisième valeur montre que cette huile ne contient presque pas d'impuretés. Par conséquent, nous pouvons mentionner que les réactions de transestérification peuvent être envisagées avec cette huile.

III.3.2. Optimisation de la transestérification de l'huile végétale par la zéolithe NaY

III.3.2.1. Valeurs expérimentales et valeurs prédites de la réponse

Les valeurs expérimentales et celles théoriques obtenues à l'aide du logiciel Minitab se trouvent dans le tableau ci-dessous. De ce Tableau, il apparaît que les taux d'avancement obtenus expérimentalement et celles théoriques sont presque identiques. Ce qui justifie les valeurs faibles des résidus obtenus. De ce fait, selon la Figure 73, ces résidus tendent vers zéro dans l'ordre croissant des niveaux d'expérience. Le plus grand taux d'avancement est obtenu au niveau de l'expérience 12 où la masse du catalyseur et le temps de la réaction sont à leurs plus grandes valeurs et le ratio molaire à sa valeur centrale.

Tableau XXXIII: Valeurs expérimentales et prédites.

Exp n°1	Variables réelles			Taux d'avancement (%)		
	A	B	C	Exp.	Pred.	Résidu
1	14/1	240	2,875	66.30	66.608	-0,308
2	18/1	240	2,875	69.00	68.698	-0,302
3	14/1	600	2,875	77.65	77.953	- 0,303
4	18/1	600	2,875	77.70	77.393	0,307
5	14/1	420	2.250	71.63	70.973	0,657
6	18/1	420	2.250	71.85	71.803	0,047
7	14/1	420	3,500	80.47	80.518	-0,048
8	18/1	420	3,500	80.56	81.218	-0,658
9	16/1	240	2.250	63.39	63.740	-0,35
10	16/1	600	2.250	77.57	77.925	-0,357
11	16/1	240	3,500	77.74	77.385	0,355
12	16/1	600	3,500	83.59	83.240	0,35
13	16/1	420	2,875	77.49	77.540	-0,05
14	16/1	420	2,875	77.61	77.540	0,07
15	15/1	420	2,875	77.52	77.540	-0,02

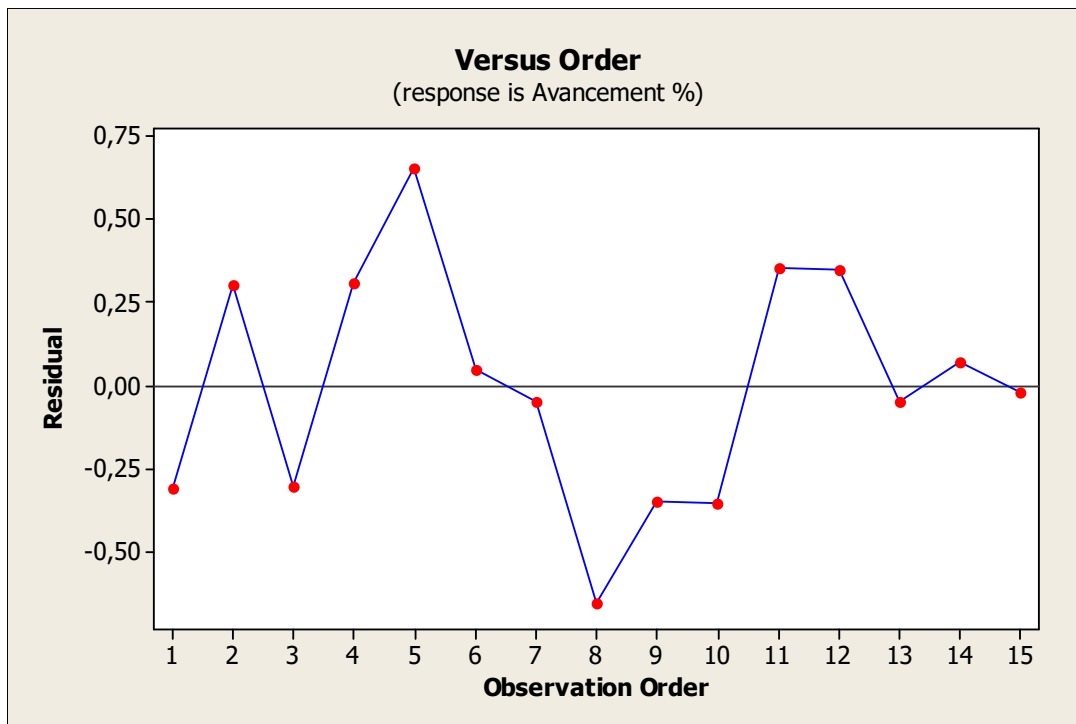


Figure 73: Résidu obtenu du modèle selon le niveau d'expérience avec la zéolithe NaY

III.3.2.2. Développement de l'équation du modèle de régression linéaire

L'analyse de l'effet des paramètres nous conduit à l'établissement d'un modèle quadratique pour les rendements obtenus. La formule empirique des résultats obtenus est

$$Y = 77,54 + 0,383A + 5,01B + 4,740C - 2,161A^2 - 2,716B^2 - 0,749C^2 - 0,663AB - 0,033AC - 2,083BC \quad (53)$$

Le coefficient associé à un facteur représente le poids du facteur particulier alors que les coefficients avec 2 facteurs et ceux avec des termes de second ordre représentent le poids de l'effet quadratique respectivement. Pour la réponse Y obtenue, le coefficient le plus important est associé au temps de la réaction de transestérification suivi de la masse du catalyseur. Ce qui démontre le poids de ces facteurs sur la réponse. Le signe positif devant un terme est l'indication de l'effet synergétique alors que pour le signe contraire, l'effet est jugé antagoniste. Pour les effets antagonistes, une augmentation de leur valeur diminuera la réponse attendue. Il s'agit ici d'une indication selon laquelle une faible quantité de ceux-ci permettra d'avoir un taux d'avancement élevé. Cependant, c'est un phénomène contraire qui est observé pour l'effet synergétique.

La qualité du modèle développé pour la réponse obtenue a été évaluée en se basant sur les valeurs des coefficients de corrélation. Pour qu'un modèle soit valide, il doit donner une

valeur de R^2 au moins égale à 0,8 ou très proche de 1[248]. Les valeurs R^2_d et R^2_{aju} obtenues pour Y obtenu sont 93,79 et 98, 91%. La valeur de R^2 ajustée est très importante pour la détermination de la validité d'un modèle. Cela est dû au fait que R^2 peut changer avec l'ajout du nombre de variable au modèle tandis que celle de R^2 -ajustée reste inchangée (186). On remarque que les valeurs de R^2 et R^2 ajustée sont supérieures à 0,8 et donc à un niveau de confiance de 95%. De plus, la Figure 74 montre que le tracé des graphes donnant les valeurs des taux d'avancement prédits en fonction de ceux obtenus à l'issue des expériences sont assez proches. Ceci montre à suffisance que les valeurs prédites des taux d'avancement de la réaction d'estérification obtenues sont assez proches de celles expérimentales. Ainsi, le modèle développé donne avec succès une bonne corrélation entre les variables prises en compte pour la réaction de transestérification et la réponse étudiée.

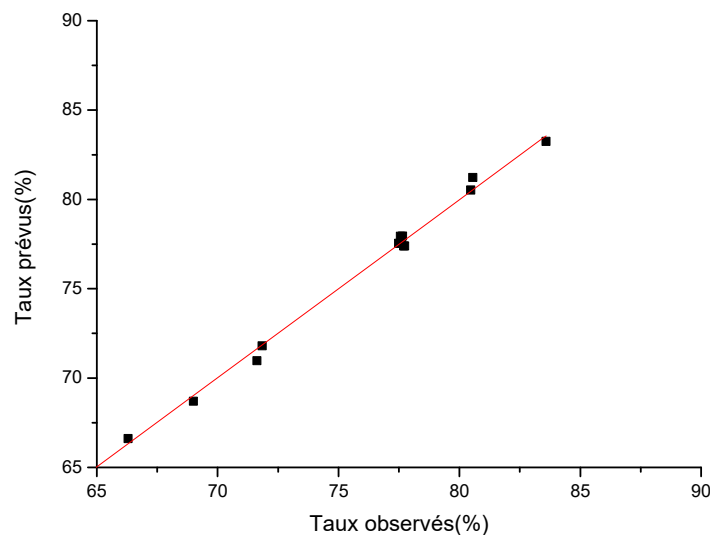


Figure 74: Diagramme de corrélation entre les valeurs prédites et celles expérimentales

III.3.2.3. Analyse de la variance (ANOVA)

L'analyse de la variance des résultats obtenus par l'usage d'un modèle permet d'estimer l'efficacité de celui-ci. De ce fait, les paramètres tels que le facteur de Ficks (F-value) et la probabilité (P-value) permettent en outre de confirmer cette crédibilité. Le test de manque d'adéquation permet de conclure sur la validité statistique des résultats obtenus[248]. Pour ce qui concerne notre étude, les F-value et les P-value ont été estimées pour le modèle, pour chaque facteur et pour le test de manque d'adéquation. Les résultats obtenus se trouvent dans le tableau ci-dessous.

Tableau XXXIV: Résultats de l'analyse de la variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Model	9	446,712	49,635	142,13	0,000
A	1	1,170	1,170	3,35	0,127
B	1	200,801	200,801	575,00	0,000
C	1	179,741	179,741	514,69	0,000
AA	1	17,247	17,247	49,39	0,001
BB	1	28,579	27,242	78,01	0,000
CC	1	2,070	2,070	5,93	0,059
AB	1	1,756	1,756	5,03	0,075
AC	1	0,04	0,04	0,01	0,917
BC	1	17,347	17,347	49,67	0,001
Résiduel	5	1,746	1,746	49,67	0,001
Lack of fit	3	1,738	0,579	148,57	0,07
Pure error	2	0,008	0,004	-	-

Pour l'analyse de la variance, un facteur est statistiquement significatif lorsque sa F-value est élevée et sa P-value est inférieur à 0,05. Lorsque la P-value est comprise entre 0,05 et 0,1, ce facteur est faiblement significatif et lorsqu'elle est supérieure à 0,1, le facteur est non significatif[249, 250].

Les F-value et P-value du modèle décrivant le taux d'avancement sont 142,13 et 0,000 respectivement. Elles montrent de ce fait que les résultats obtenus sont significatifs pour ce modèle. Il révèle ainsi que les termes B, C, A², C² et BC qui ont des p-value inférieures à 0.05 sont significatifs. Par contre, tous les autres termes sont faiblement significatifs à l'exception de A et BC. Dû au fait que les P-value du modèle et le test de manque d'adéquation soient inférieure à 0,05 et sa F-value élevée, nous pouvons confirmer la réponse étudiée avec une précision de 95%.

En outre, le tracé du graphe (Figure 75) de la probabilité normale (%) en fonction des résidus a également été réalisé dans le but de vérifier à quel point le modèle proposé satisfait à l'hypothèse de l'ANOVA. Il permet donc de mesurer l'écart type séparant les données expérimentales à celles prédites[249]. Elle est bonne lorsque tous les points du graphe tombent assez près de la ligne droite. On dit à cet effet que les données sont normalement distribuées [251]. Pour le cas de notre étude, cette courbe se trouve dans la Figure ci-dessous où on peut remarquer que toutes les réponses obtenues sont assez proches de la ligne droite et par conséquent, nous pouvons conclure qu'il n'y a pas de problème apparent avec la normalité.

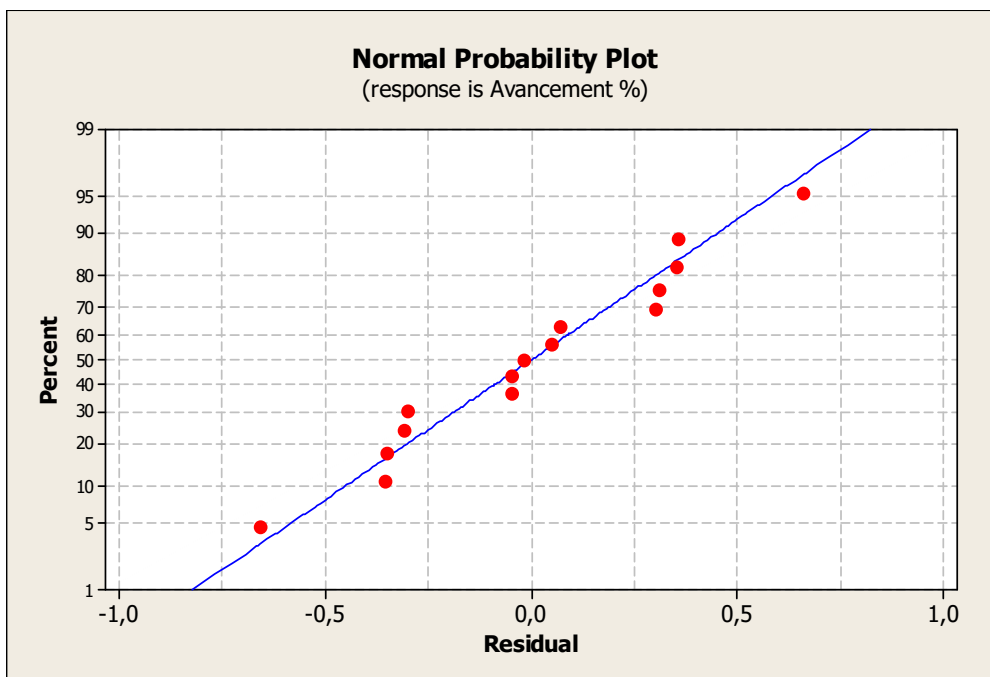


Figure 75: Graphe de probabilité normale (%) en fonction des résidus pour le taux d'avancement de la réaction pour la zeolithe NaY.

III.3.2.4. Effet des paramètres sur le taux d'avancement de la réaction

Selon les résultats de l'ANOVA, il ressort que le temps de réaction et la masse du catalyseur ont des effets significatifs sur le taux d'avancement de la réaction ceci à cause de leur P-value <0,05 (Tableau XXXIII). Ils ont à cet effet été utilisés pour tracer la courbe de contour et la surface de réponse afin d'étudier l'influence des facteurs sur le taux d'avancement de la réaction. Le rapport molaire huile/méthanol étant maintenu à sa valeur centrale. Les courbes ainsi obtenues se trouvent dans la figure 76 ci-dessous.

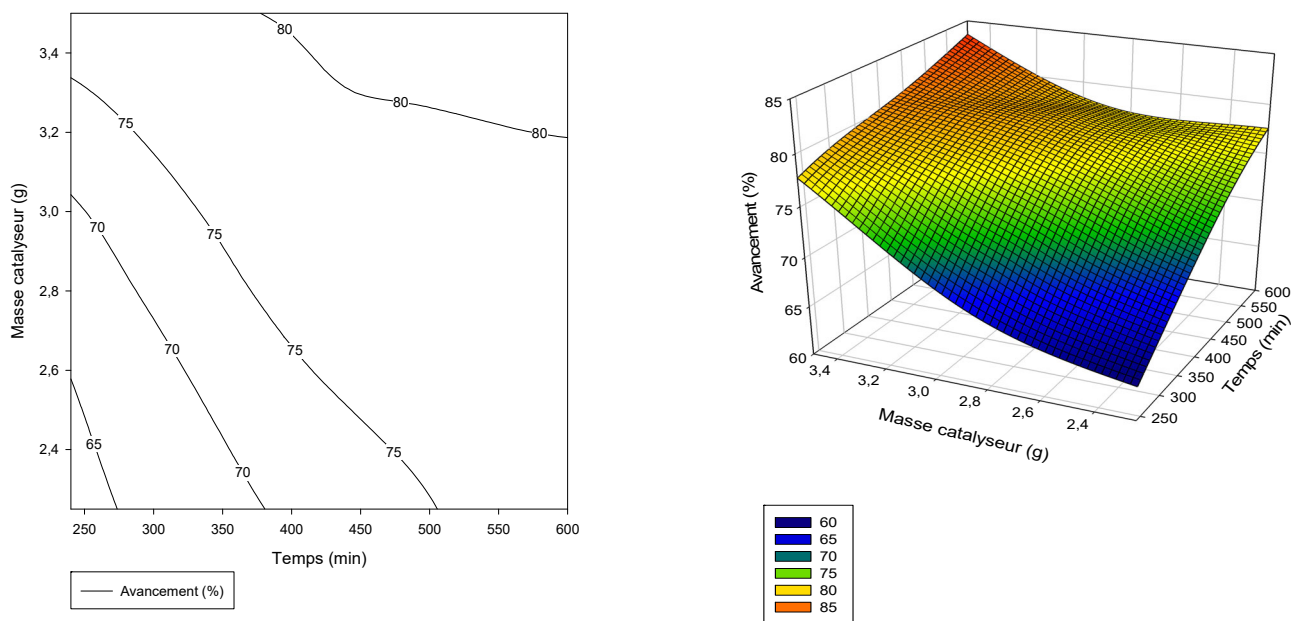


Figure 76: Courbe de contour, surface de réponse : Effet de la masse de la zéolithe Y et du temps de réaction sur le taux d'avancement.

Une analyse de la figure 76 indique que le taux d'avancement de la réaction augmente avec la masse du catalyseur et le temps de la réaction simultanément. Ce résultat est dû au fait que l'augmentation de la masse du catalyseur donne la possibilité d'avoir plus de sites actifs sur ce dernier et par conséquent le taux d'avancement de la réaction. Ainsi donc, l'augmentation du temps de la réaction favoriserait alors ce résultat.

III.3.2.5. Conditions optimales de la réaction de transestérification de l'huile de palme raffinée par la zéolithe NaY

L'objectif principal de cette partie du travail consiste à trouver les conditions optimales qui permettent d'obtenir un meilleur taux d'avancement de la réaction de transestérification de l'huile de palme raffinée usagée par la zéolithe NaY. Le critère cible était la maximisation du taux d'avancement. Les conditions expérimentales donnant le plus grand taux d'avancement ont été obtenues (Figure77) et vérifiées au moyen d'une expérience ultime afin de valider le modèle postulé. Les valeurs prédites et expérimentales du taux d'avancement de la réaction obtenues dans les conditions optimales sont contenues dans le tableau ci-dessous.

Tableau XXXV: Paramètres optimums et réponse

	A	B	C	Taux d'avancement (%)		
	(mol/mol)	(min)	(g)	Pred	Exp	Err
Zéolithe NaY	16/1	516	3,5	83,817	83,23	0,055

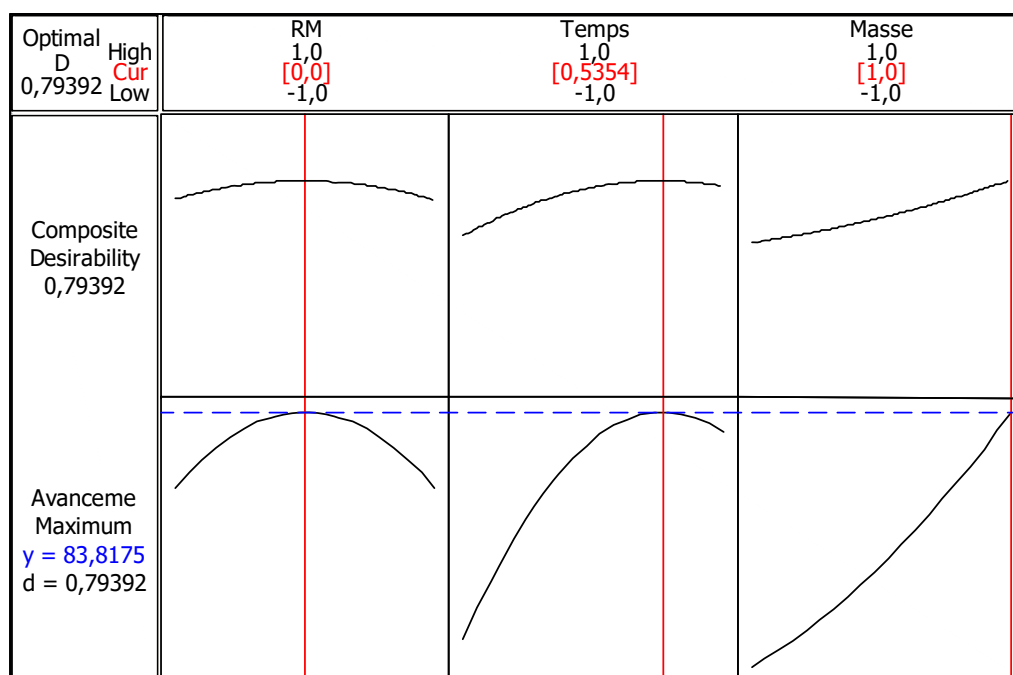


Figure 77: Paramètres optimums de la réaction de transestérification de l'huile de palme raffinée usagée par la zéolithe NaY.

Une analyse de ce Tableau indique que le taux d'avancement optimal prévisible est de 83,81% avec une erreur de 0,793. En utilisant ces conditions maximales théoriques, nous avons obtenu expérimentalement un taux d'avancement de 83,23%. Soit un écart de 0,055% entre ces deux valeurs qui est inférieur à l'erreur prévue par le logiciel. Ce résultat nous permet donc de valider le modèle postulé.

III.3.2.6. Mesure de l'activité catalytique de la zéolithe NaY

La mesure de l'activité catalytique de la zéolithe NaY pour la réaction de transestérification de l'huile de palme raffinée usagée a été réalisée afin de connaître le nombre de fois que ce dernier peut être utilisé avant sa désactivation. Pour cette mesure, le même catalyseur a été utilisé plusieurs fois dans les conditions optimales obtenues à la section précédente. Pour passer de l'expérience précédente à la suivante, le catalyseur obtenu de la

filtration fut lavé dans l'hexane afin de retirer l'huile présente en son sein. Ensuite, il fut déshydraté au four sous une température de 110°C. Les résultats obtenus à l'issus des expériences menées se trouvent dans la Figure 78.

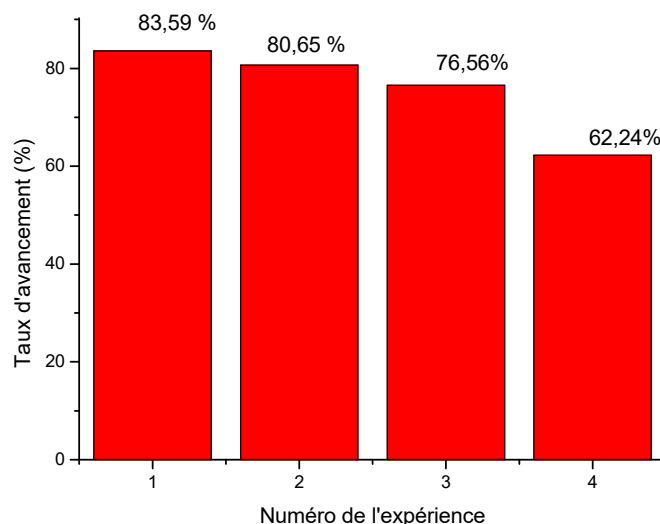


Figure 78: Mesure de l'activité catalytique de la zéolithe NaY sur la réaction de transestérification de l'huile de palme raffinée usagée.

Il ressort de l'analyse de cette figure que le taux d'avancement de la réaction diminue avec le nombre d'expériences. Il passe de 83,59 (expérience 1) à 62,24% (expérience 4). A partir de la quatrième expérience, le taux d'avancement obtenu est faiblement intéressant. Ce résultat peut s'expliquer par une réduction des sites actifs de la surface du catalyseur. En effet, l'hexane utilisé pour lessiver le catalyseur avant chaque réaction n'enlèverait que les traces d'huile et pas toutes les traces de matières organiques ainsi que les impuretés relevées lors de l'analyse des propriétés de l'huile de friture usagée utilisée. Ceux-ci peuvent occuper progressivement les sites actifs du catalyseur et réduire ainsi son activité catalytique au fur et à mesure que ce catalyseur est utilisé et explique donc le résultat obtenu. Le mécanisme de ces réactions de transestérification de l'huile de friture usagé peut être décrit selon l'approche ci-dessous.

III.3.2.7. Propriétés physico-chimiques des produits obtenus avec la zéolithe NaY.

Afin de se donner une orientation sur les différentes réactions menées (15), nous avons effectué pour ces 15 réactions, une analyse chromatographique liquide couplée au spectre de masse des supposés glycérols obtenus, déterminé leurs densités et viscosités. Pour le biodiesel, nous avons utilisé l'expérience ultime. Il s'agit de celle donnant les conditions optimales pour

l'obtention du taux d'avancement le plus élevé de la réaction pour déterminer la viscosité, la densité et l'indice d'acidité.

➤ **Propriétés physico-chimiques du glycérol obtenu avec la zéolithe NaY.**

• **Analyses chromatographiques**

Afin d'identifier les constituants du glycérol, nous avons enregistré au préalable les chromatogrammes et les spectres de masse du glycérol commercialisé puis ceux des quinze échantillons de glycérol obtenus à l'issue de la réaction de transestérification de l'huile végétale avec la zéolithe NaY comme catalyseur. Nous ne présentons ici que les résultats obtenus pour deux niveaux d'expérience. Les courbes obtenues pour les treize autres expériences dont les résultats sont similaires à celles interprétées se trouvent en annexe de ce document.

La Figure 79 ci-dessous présente le chromatogramme du glycérol commercial. Il renferme 17 pics de composés. Le pic 1 est la phase mobile c'est-à-dire le solvant utilisé pour éluer les différents produits sur la colonne donc, il n'est pas considéré comme le 1^{er} pic des composés que nous recherchons. Les 16 pics restants ne sont pas tous nos composés seul le 6^{ème} pic correspond au pic de notre composé donc le spectre de masse est donné à la Figure 80.

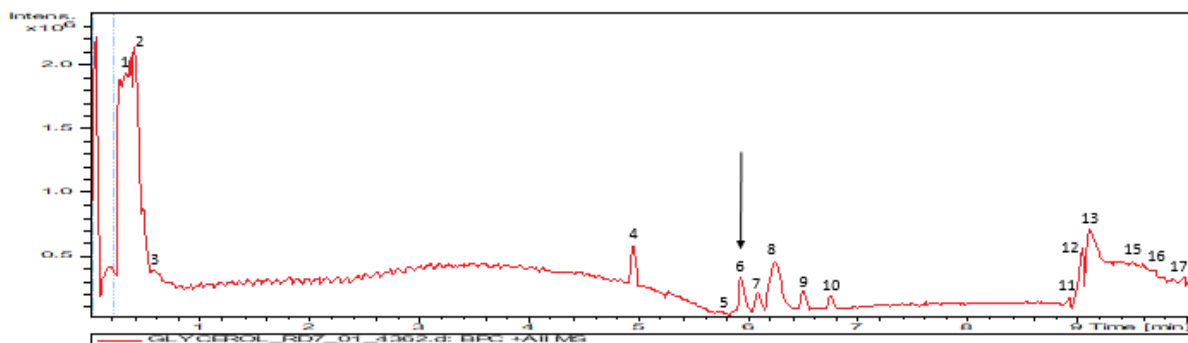


Figure 3: Chromatogramme du glycérol commercial

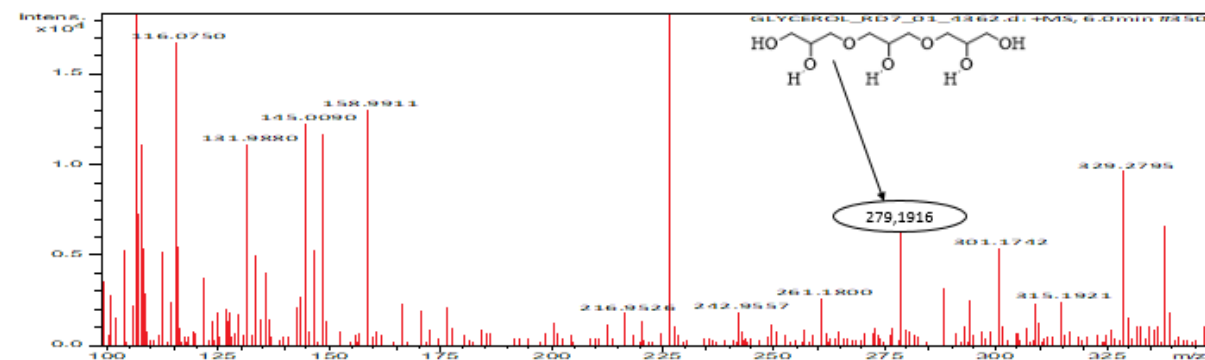


Figure 80: Spectre de masse du glycérol commercial à temps de rétention 6 min

Pour le glycérol commercial, son spectre de masse ESI à haute résolution en mode positif montre le pic de l'adduit potassique $[M+K]^+$ à m/z 279,1916. Les 16 autres pics sur le chromatogramme du glycérol commercialisé montrent qu'en plus du poly glycérol, il contient d'autres composés. Cela pourrait être dû aux impuretés présentes dans ce produit.

Les Figures 81 et 82 représentent les spectres (chromatogramme à temps de rétention de 6min à 5.4min et spectre de masse) pour l'expérience 1. Pour le chromatogramme du niveau d'expérience 1, le pic 1 est celui de la phase mobile et seul le troisième pic correspond au pic de notre composé dont le spectre de masse est donné à la Figure 82. Le spectre de masse ESI à haute résolution en mode positif montre le pic de l'ion pseudo-moléculaire $[M+K]^+$ à m/z 205,1116, où M représente la masse du glycérol. Ce résultat est similaire à celui du glycérol commercial.

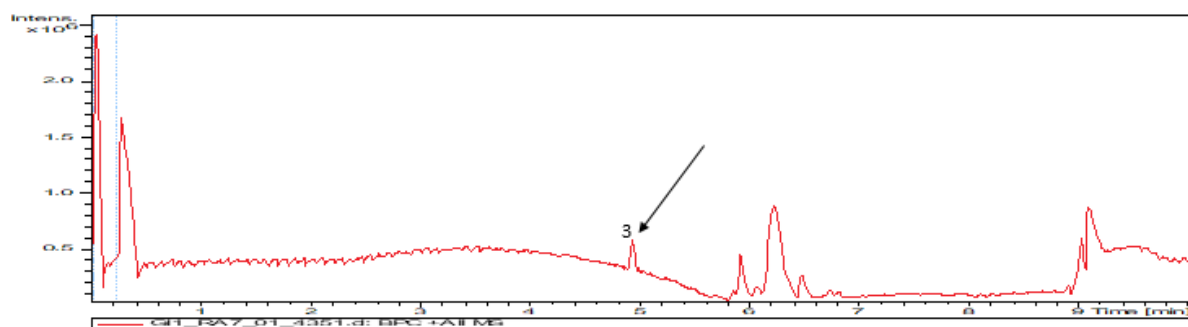


Figure 4: chromatogramme du niveau d'expérience N°1

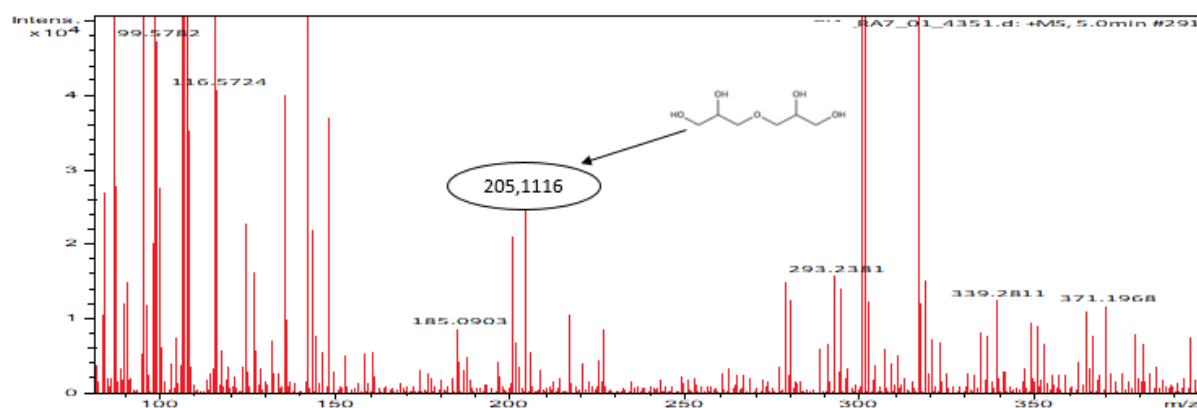


Figure 82: Spectre de masse de l'échantillon de glycérol N°1 à temps de rétention 6min

Pour le niveau d'expérience 2, le chromatogramme et le spectre de masse obtenus se trouvent dans les figures 83 et 84. Seul le 3ème pic du chromatogramme correspond au pic de notre composé dont le spectre de masse est donné à la figure 84.

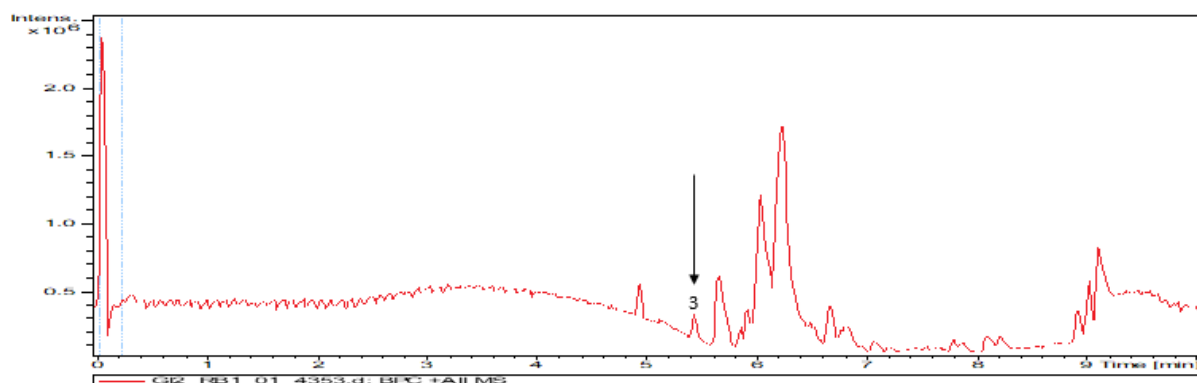


Figure 83: Chromatogramme de l'échantillon de glycérol N°2 à temps de rétention 5,4min

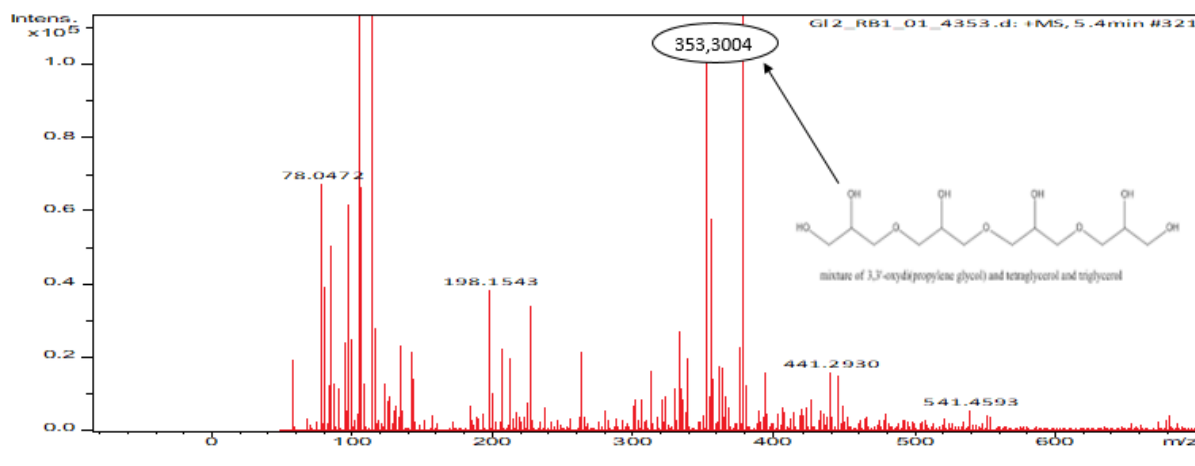


Figure 84: Spectre de masse de l'échantillon du glycérol N°2 à temps de rétention 5,4min

En ce qui concerne le glycérol de l'échantillon N°2, le spectre de masse ESI à haute résolution en mode positif montre le pic de l'ion pseudo-moléculaire $[M+K]^+$ à m/z 353,3004. Résultat toujours conforme à celui du glycérol commercial où, le produit obtenu contient des sous-produits.

A travers ses différents chromatogrammes et spectres de masse pour les 15 échantillons de glycérol (dont 13 se trouvent dans l'annexe de cette thèse) obtenus par transestérification des huiles végétales sur la zeolithe NaY en utilisant le plan d'expérience de Box-behnken, nous pouvons dire que, la réaction de transestérification a bel et bien eu lieu car le glycérol est un produit de cette réaction. Nous pouvons donc dire avec certitude que le second produit contient le biodiesel.

- **Densités et viscosités**

Pour les 15 échantillons de glycérol obtenus, les valeurs des densités et des viscosités mesurées sont regroupées dans le tableau XXXVI.

Tableau XXXVI: Valeurs de densités et viscosité obtenues avec la zéolithe NaY

N° Exp.	Rapport Molaire	Temps de réaction (min)	Masse du catalyseur (g)	Volume (mL)	Masse obtenue (g)	Densité	Viscosité (Pa.s)
1	14/1	240	2,875	2,3	2,896	1,259	1,47
2	18/1	240	2,875	2,4	3,014	1,256	1,48
3	14/1	600	2,875	2,7	3,392	1,256	1,46
4	18/1	600	2,875	2,7	3,394	1,257	1,48
5	14/1	420	2,250	2,5	3,129	1,251	1,48
6	18/1	420	2,250	2,5	3,139	1,256	1,47
7	14/1	420	3,500	2,8	3,515	1,255	1,46
8	18/1	420	3,500	2,8	3,519	1,257	1,45
9	16/1	240	2,250	2,2	2,769	1,258	1,46
10	16/1	600	2,250	2,7	3,321	1,255	1,47
11	16/1	240	3,500	2,7	3,396	1,257	1,47
12	16/1	600	3,500	2,9	3,651	1,258	1,45
13	16/1	420	2,875	2,7	3,385	1,254	1,45
14	16/1	420	2,875	2,7	3,390	1,25	1,45
15	16/1	420	2,875	2,7	3,386	1,254	1,45

Ce tableau montre que presque toutes les expériences ont chacune une densité proche de celle du glycérol commercial qui est 1,262[252]. Toutefois, il subsiste un tout petit écart entre ces densités et celle du glycérol commercial dû au fait que le taux de pureté de notre glycérol n'est pas de 100%. Il en est de même avec les viscosités car la viscosité dynamique du glycérol est de 1,49.

➤ **Propriétés physico-chimiques du biodiesel obtenues avec la zéolithe NaY.**

Pour caractériser le supposé biodiesel obtenu, nous avons déterminé sa densité, sa viscosité et son indice d'acidité. Ces propriétés ont fait l'objet d'une comparaison avec celles du biodiesel standard. Les résultats obtenus se trouvent dans le tableau ci-dessous.

Tableau XXXVII: Propriétés du biodiesel obtenues avec la zeolithe NaY

Echantillon	Densité (g/Cm ³)	Viscosité (mPa/s)	IA (mgKOH/g)
Biodiesel	0,86	4,1	0,8987
Normes européennes	0,80-0,90 [253]	3,5-5 [253]	0,89 [253]

En observant ce tableau, on constate que, les valeurs de la densité et de la viscosité du biodiesel obtenu à l'expérience ultime sont conformes aux valeurs des normes européennes. Quant à l'indice d'acidité, il y a une légère augmentation par rapport aux normes européennes. Cet écart serait dû au fait que le taux d'avancement de la réaction n'a pas atteint 100%. En effet, l'analyse de ce produit à la chromatographie gazeuse haute performance couplée au spectre de masse a permis de déceler les diglycérides, monoglycérides et les acides gras libres dans ce supposé biodiesel. On note également un abaissement de l'IA par rapport à la valeur de l'IA de l'huile (1,466 mg KOH/g), ceci confirme que la réaction de transestérification raffine l'huile de ses acides gras (Bettahar al. 2016). Elle diminue ainsi son taux d'acidité : c'est ce qui explique cette variation.

III.3.3. Optimisation de la transestérification de l'huile végétale par la zéolithe L,A

III.3.3.1. Valeurs expérimentales et valeurs prédites de la réponse

Une analyse faite des résultats obtenus à l'issue des expériences et à l'aide du logiciel Minitab (Tableau XXXVIII) permet de remarquer que les taux d'avancement expérimentaux et ceux prédéfinis par le logiciel Minitab sont similaires. Les faibles valeurs des résidus justifient à suffisance cette observation (Figure 85). La plus haute valeur du taux d'avancement de la réaction est obtenue au niveau de l'expérience 12, où le ratio molaire huile/méthanol est à sa valeur centrale, le temps de la réaction et la masse du catalyseur à leurs plus hautes valeurs.

Tableau XXXVIII: Valeurs expérimentales et prédites.

Exp n°1	Variables réelles			Taux d'avancement (%)		
	X ₁	X ₂	X ₃	Exp.	Pred.	Résidu
1	14/1	240	2,875	68,95	68,18	-0,77
2	18/1	240	2,875	69,02	69,05	0,03
3	14/1	600	2,875	77,63	77,60	-0,03
4	18/1	600	2,875	77,77	78,54	0,77
5	14/1	420	2.250	71,5	71,19	-0,31
6	18/1	420	2.250	71,7	70,59	-1,11
7	14/1	420	3,500	79,92	81,03	1,11
8	18/1	420	3,500	83,13	83,44	0,31
9	16/1	240	2.250	66,14	67,22	1,08
10	16/1	600	2.250	74,88	75,23	0,35
11	16/1	240	3,500	77,47	77,13	-0,34
12	16/1	600	3,500	89,1	88,02	-1,08
13	16/1	420	2,875	77,34	76,96	-0,38
14	16/1	420	2,875	76,9	76,96	0,06
15	15/1	420	2,875	76,63	76,96	0,33

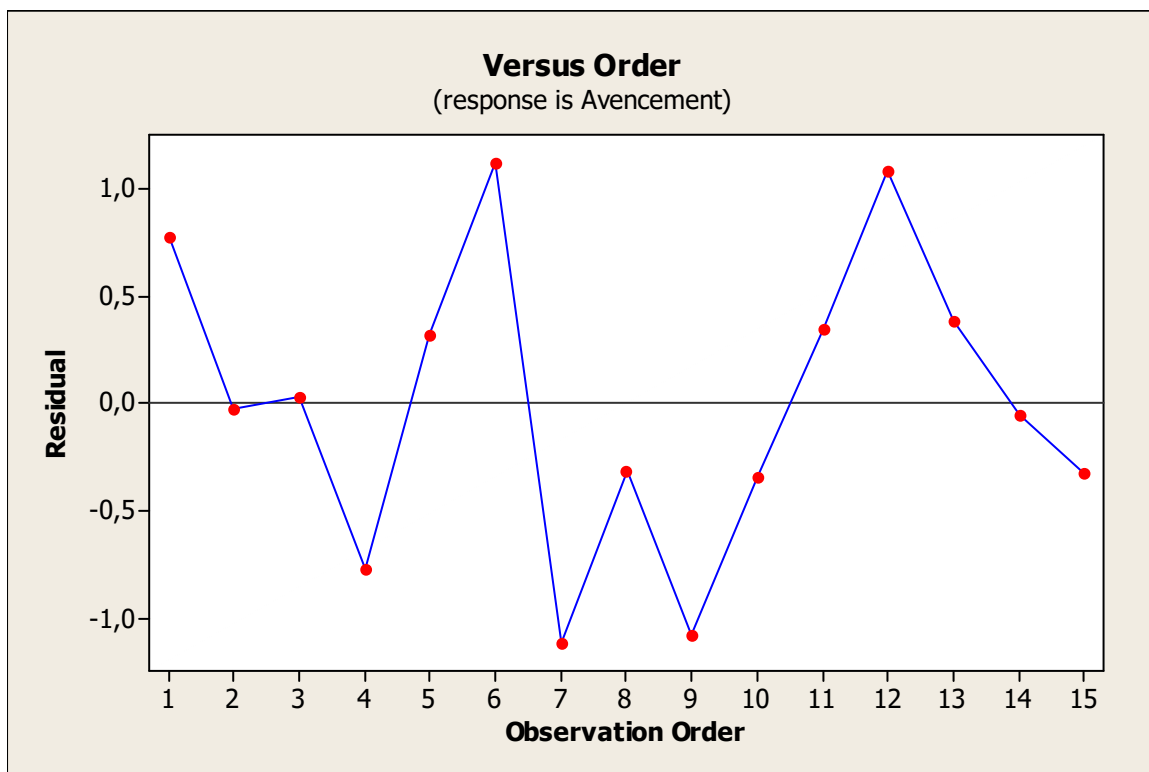


Figure 85: Résidu obtenu du modèle selon le niveau d'expérience avec la zéolithe L,A

III.3.3.2. Développement de l'équation du modèle de régression linéaire

A partir de la similarité des réponses prédites et celles expérimentales pour chaque niveau d'expérience, le logiciel Minitab a estimé les coefficients du taux d'avancement de la

réaction pour chaque paramètre et ceux traduisant l'interaction entre ces paramètres croisés entre eux. Ceci a donc permis d'établir l'équation empirique des réponses ci-dessous

$$Y_2 = 76,9567 + 0,4525X_1 + 4,725 X_2 + 5,675 X_3 - 1,974 X_1^2 - 1,6395X_2^2 + 1,5804X_3^2 + 0,0175X_1X_2 + 0,7525X_1X_3 + 0,7225X_2X_3 \quad (54)$$

Une analyse succincte de cette équation indique que les facteurs X_1 , X_2 , X_3 , X_3^2 , X_1X_2 , X_1X_3 et X_2X_3 ont des effets synergétiques sur la réponse étudiée alors que les autres facteurs qui ont un coefficient négatif ont un effet plutôt antagoniste. Pour les paramètres à effet positif, l'augmentation de leur quantité améliorerait la réponse recherchée alors que pour ceux à effet antagoniste, l'usage de faibles quantités serait judicieux pour obtenir une bonne réponse. On pourrait conclure à ce niveau d'analyse que les paramètres utilisés lors de ces réactions ont un effet considérable sur le taux d'avancement de la réaction.

Pour la réponse obtenue, le coefficient de corrélation non ajusté est 80,01 % alors que celui ajusté est 96,14%. Toutes ces valeurs sont supérieures à 80%. Elles permettent donc de dire avec un niveau de confiance de 95% que les résultats expérimentaux sont semblables à ceux théoriques. De plus, une observation du tracé des taux d'avancement prédits en fonction de ceux obtenus (figure 86) à l'issue des expériences montre qu'ils sont assez proches. En attendant les résultats de l'analyse statistique, on peut dire à ce niveau d'interprétation des résultats que le modèle développé donne avec succès une bonne corrélation entre les paramètres étudiés et la réponse attendue.

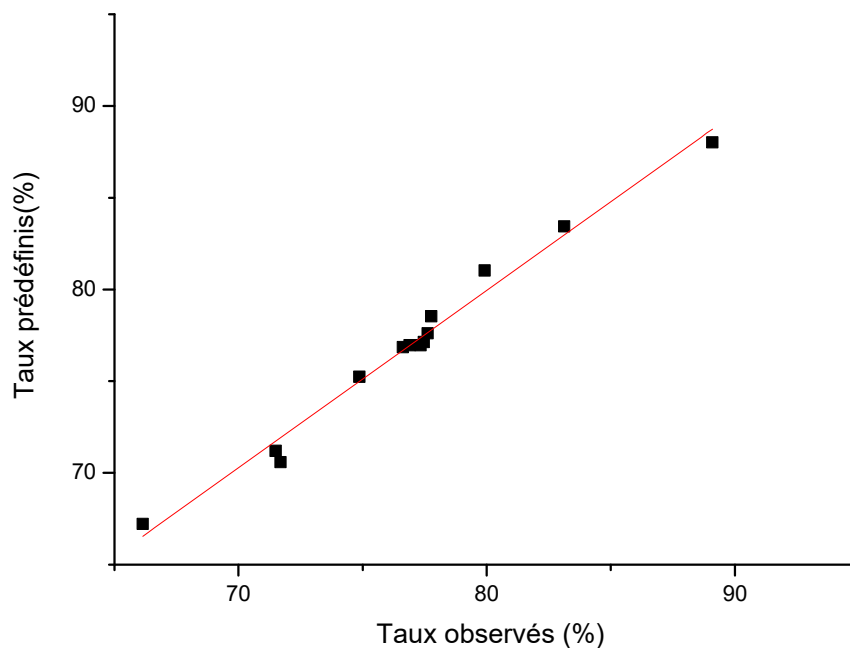


Figure 86: Diagramme de corrélation entre les valeurs prédites et celles expérimentales

III.3.3.3. Analyse de la variance (ANOVA) pour la zéolithe L,A

Une analyse des résultats de l'étude de la variance pour la zéolithe L,A (tableau XXXIX) montre que la P-value et la F-value sont respectivement 0,000 et 39,72. Elles traduisent que les résultats obtenus sont significatifs pour le modèle étudié. Les termes tels que X_2 , X_3 , X_1^2 , X_2^2 et X_3^2 ont un effet très significatif sur le taux d'avancement de la réaction car ils ont tous des F-value élevées et des P-value inférieures à 0,05. Tous les autres termes sont non significatifs. Les valeurs de F-value et P-value obtenues pour le modèle nous permettent donc de prédire avec véhémence la réponse étudiée.

Le test de manque d'adéquation est conçu pour déterminer si le modèle sélectionné est adéquat pour décrire les données observées ou si un modèle différent doit être utilisé. Comme la valeur du test du manque d'adéquation dans le tableau de l'ANOVA est supérieur 0.05, le modèle semble approprié pour les données observées au niveau de confiance de 95%.

Tableau XXXIX: Résultats de l'analyse de la variance pour la zéolithe L,A

Source	DF	SS	MS	F	P
Model	9	477,479	53,053	39,72	0,000
X_1	1	1,638	1,638	1,23	0,319
X_2	1	178,605	178,605	133,72	0,000
X_3	1	257,645	257,645	192,89	0,000
X_1X_1	1	14,396	14,396	10,78	0,022
X_2X_2	1	9,926	9,926	7,43	0,041
X_3X_3	1	9,222	9,222	6,90	0,047
X_1X_2	1	0,001	0,001	0,00	0,977
X_1X_3	1	2,265	2,265	1,70	0,250
X_2X_3	1	2,088	2,088	1,56	0,267
Résiduel	5	6,679	1,336	1,336	-
Lack of fit	3	6,422	2,141	16,67	0,057
Pure error	2	0,257	0,128	-	-

D'autre part, le tracé du graphe de la probabilité normale (%) en fonction des résidus qui permet de vérifier l'hypothèse de l'ANOVA (Figure 87) montre que tous les points du graphe tombent assez près de la ligne droite. Ceci permet de dire que les données obtenues sont normalement distribuées. Par conséquent, il n'y a pas d'écart apparent entre les données expérimentales et celles prédites et permet donc de valider le modèle développé dans cette étude.

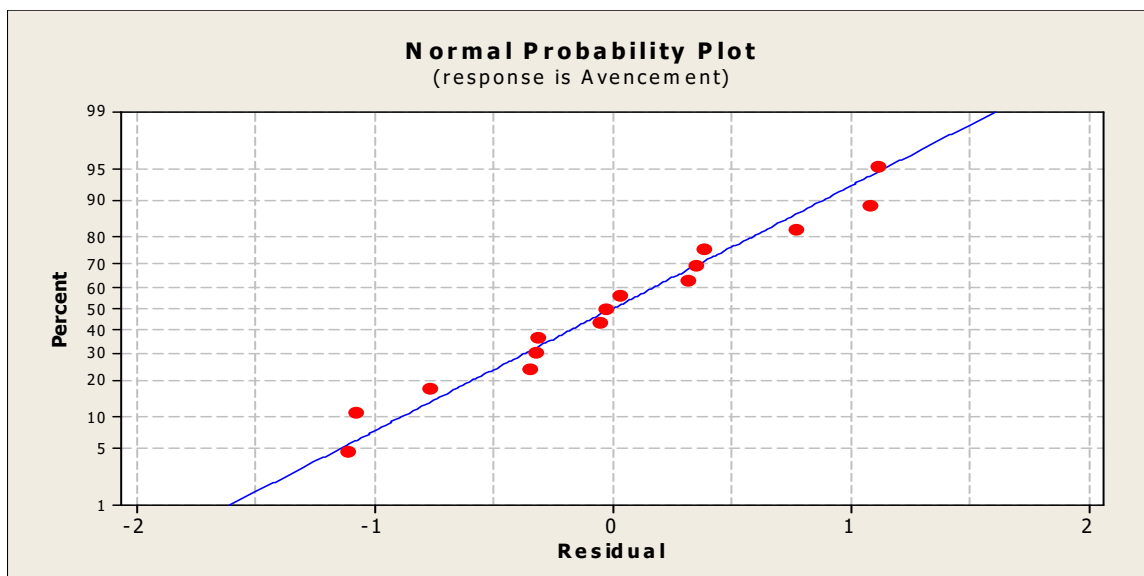


Figure 87: Graphe de probabilité normale (%) en fonction des résidus pour le taux d'avancement de la réaction.

III.3.3.4. Effet des paramètres sur le taux d'avancement de la réaction pour la zéolithe L,A

En se basant sur les résultats obtenus de l'ANOVA, le temps de la réaction et la masse du catalyseur ont des effets très significatifs sur le taux d'avancement de la réaction. Le ratio molaire huile/méthanol par contre est non significatif car il possède une P-value supérieure à 0.05. A cet effet, la masse du catalyseur et le temps de la réaction ont été utilisés pour tracer la courbe de contour et la surface de réponse pour étudier l'effet de ces facteurs sur le taux d'évolution de la réaction. Le facteur X_1 étant maintenu à sa valeur centrale durant l'étude de l'influence des paramètres, la figure 88 illustre les courbes obtenues.

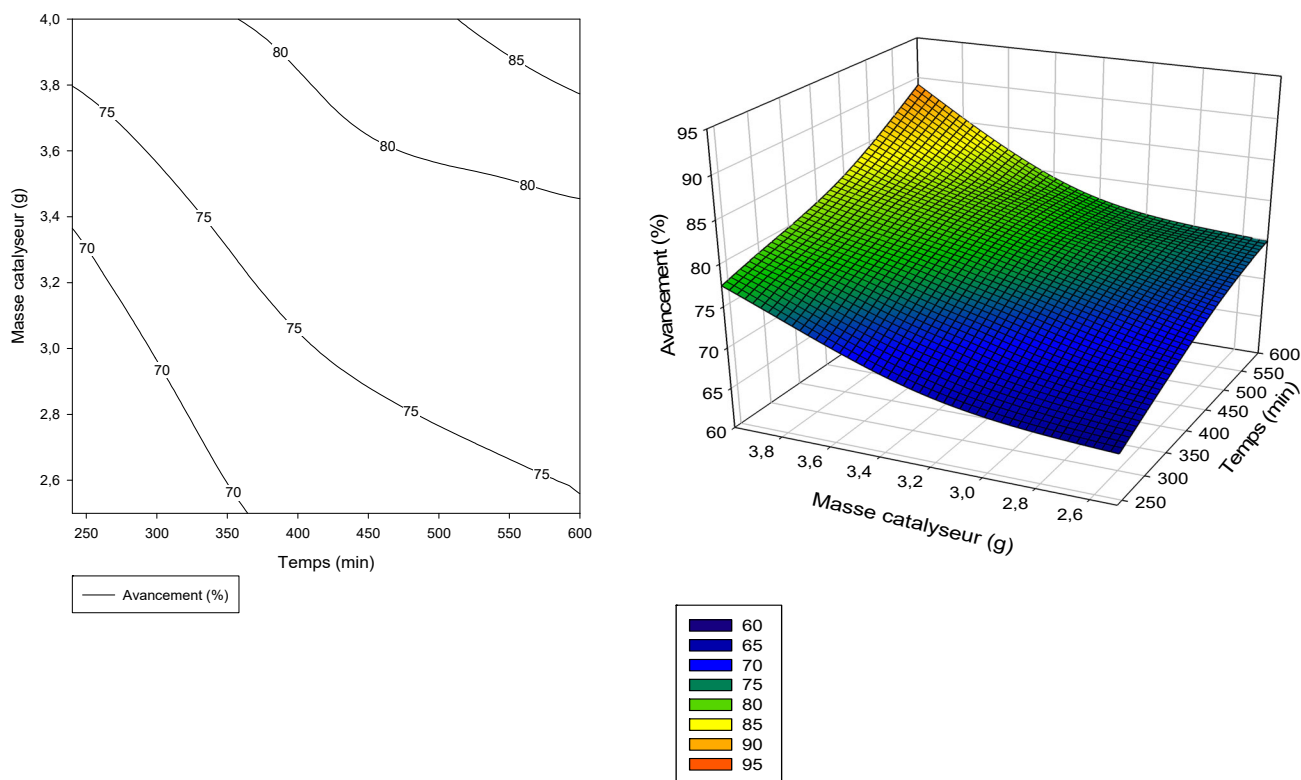


Figure 88: Courbe de contour, surface de réponse : Effet de la masse du catalyseur et du temps de réaction sur le taux d'avancement pour la zéolithe NaY.

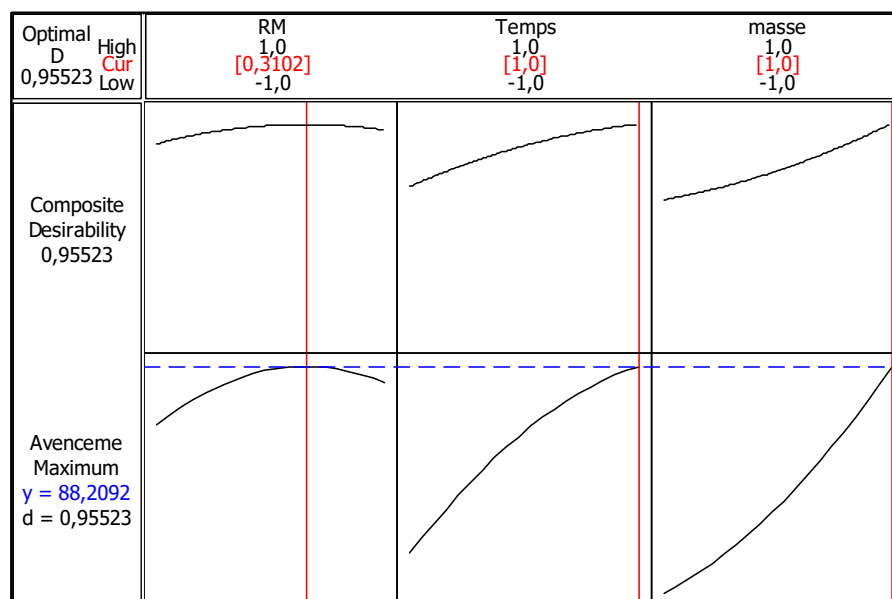
Une analyse de la figure 88 ci-dessus montre que le taux d'avancement de la réaction augmente avec la masse du catalyseur et le temps de la réaction et atteint son maximum lorsque ces deux facteurs sont à leurs plus grandes valeurs. Ce résultat est dû à la disponibilité des sites actifs à la surface du catalyseur. Ils augmentent avec la masse du catalyseur et par conséquent le taux d'avancement de la réaction. L'augmentation du temps de la réaction contribuerait donc à l'augmentation des interactions et par conséquent au taux d'avancement de la réaction.

III.3.3.5. Conditions optimales de la réaction de transestérification de l'huile végétale par la zéolithe L, A

Cette sous partie nous a permis de déterminer les conditions optimales qui permettent d'obtenir le plus grand taux d'avancement de la réaction de transestérification de l'huile de palme raffinée usagée par la zéolithe L, A. Ainsi, les conditions favorisant l'obtention du plus grand taux d'avancement ont été obtenues et vérifiées au moyen d'expériences supplémentaires afin de se prononcer sur la validité du modèle utilisé. Les valeurs observées et celles prédéfinies obtenues aux conditions maximales (figure 89) se trouvent dans le tableau XL.

Tableau XL: Paramètres optimums et réponse

	A	B	C	Taux d'avancement (%)		
	(mol/mol)	(min)	(g)	Pred	Exp	Err
Zéolithe L,A	16,62/1	600	4	88,20	87,51	0.69

**Figure 89:** Paramètres optimum de la réaction de transestérification de l'huile de palme raffinée usagée par la zéolithe L,A

Une analyse de ce tableau indique que le taux d'avancement optimal prévisible est de 88,20% avec une erreur de 0,93 %. Il est obtenu dans les conditions suivantes : un rapport molaire de 16,62/1 un temps de réaction de 600 min et une masse de 4g. Une vérification de ces conditions a conduit à un taux d'avancement de 87,51%. Soit un écart de 0,69% entre ces deux valeurs qui est inférieur à l'erreur prévue par le logiciel. Ce résultat nous permet donc de valider le modèle postulé.

III.3.3.6. Mesure de l'activité catalytique de la zéolithe L, A

Comme dans le cas de la mesure de l'activité catalytique de la zéolithe NaY pour la réaction de transestérification de l'huile palme raffinée usagée, la zéolithe L, A a subi un traitement analogue. Pour cette mesure, la même masse du catalyseur a été recyclée 5 fois et les taux d'avancement obtenus pour chaque expérience se trouvent dans la figure 90 suivante.

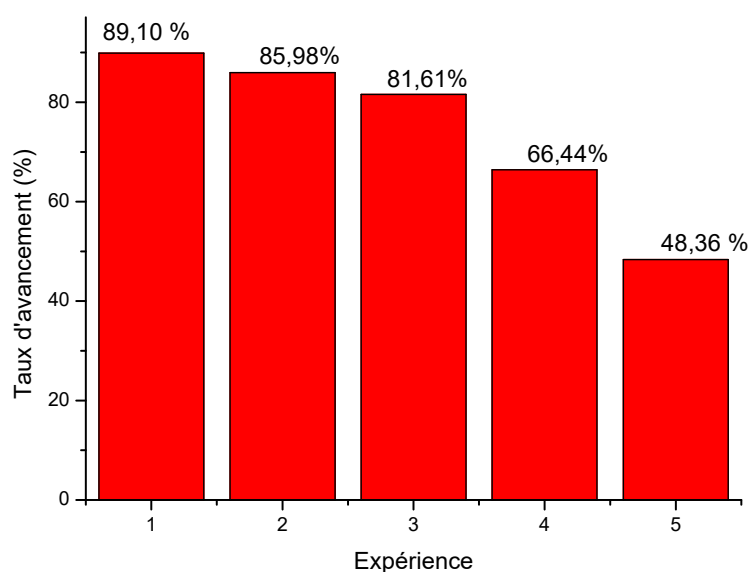


Figure 90: Mesure de l'activité catalytique de la zéolithe NaY sur la réaction de transestérification de l'huile de palme usagée avec la zéolithe L,A

Selon la figure 90 ci-haut, on remarque que le taux d'avancement de la réaction diminue dans le sens croissant du nombre d'expérience (de la 1^{ère} à la 4^e expérience). A l'expérience 4, ce taux est non significatif puisqu'il est inférieur à 50%. Ce résultat est dû à la baisse de l'activité catalytique du catalyseur de l'expérience précédente à la suivante. Cette baisse est due à l'occupation des sites actifs (siège de l'initiation de la réaction) du catalyseur par des impuretés qui empêchent aux sites basiques de la zéolithe L, A d'attaquer le méthanol et diminuent ainsi le taux d'avancement de la réaction.

III.3.3.7. Propriétés physico chimiques des produits obtenus avec la zéolithe L, A

Afin d'avoir une orientation sur les réactions que nous avons faites, nous avons effectué pour toutes les quinze réactions une analyse chromatographique liquide couplée au spectre de masse des supposés glycérols obtenus et déterminé leurs densités ; pour le biodiesel, nous avons utilisé l'expérience ultime dont le pourcentage de conversion était le plus élevé en glycérol pour déterminer la viscosité, la densité et l'indice d'acidité.

➤ Propriétés physico chimiques du glycérol obtenus avec la zéolithe L, A

- Analyses chromatographiques

Comme dans le cas de la zéolithe NaY, les spectres chromatographiques et de masse obtenus présentés dans cette rubrique sont ceux des expériences 9 et 13. Les autres spectres qui présentent les mêmes similarités se trouvent dans l'annexe de cette thèse.

La Figure 91 est une illustration des spectres obtenus (chromatogramme et spectre de masse) pour le niveau d'expérience 9. Pour ce niveau d'expérience, le pic 1 du chromatogramme de la figure 91a est celui de la phase mobile et le pic 2 correspond à celui de notre composé dont son spectre de masse se trouve à la figure 91 b. A cet effet, il montre le pic de l'ion pseudo-moléculaire $(M+K)^+$ à m/z 205,1186, où M représente la masse du glycérol. Ce résultat est similaire à celui du glycérol commercial obtenu.

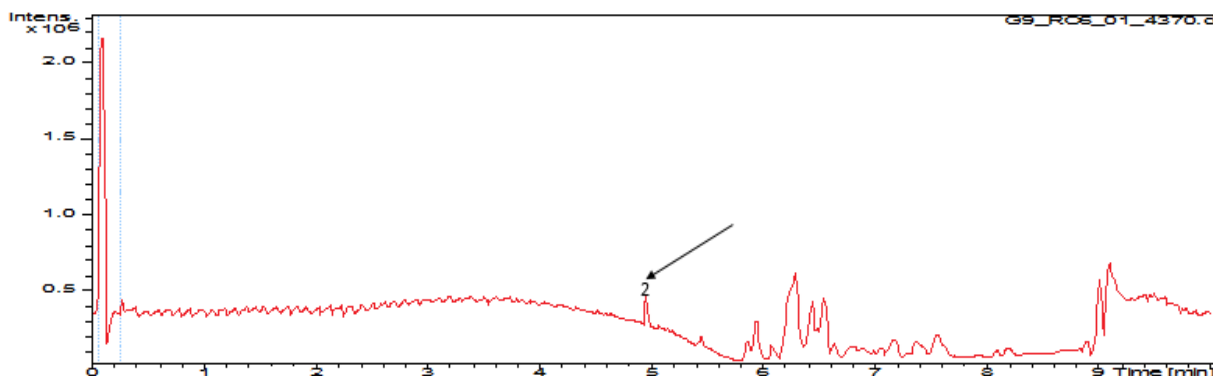


Figure 91 a : Chromatogramme obtenu du niveau d'expérience 9

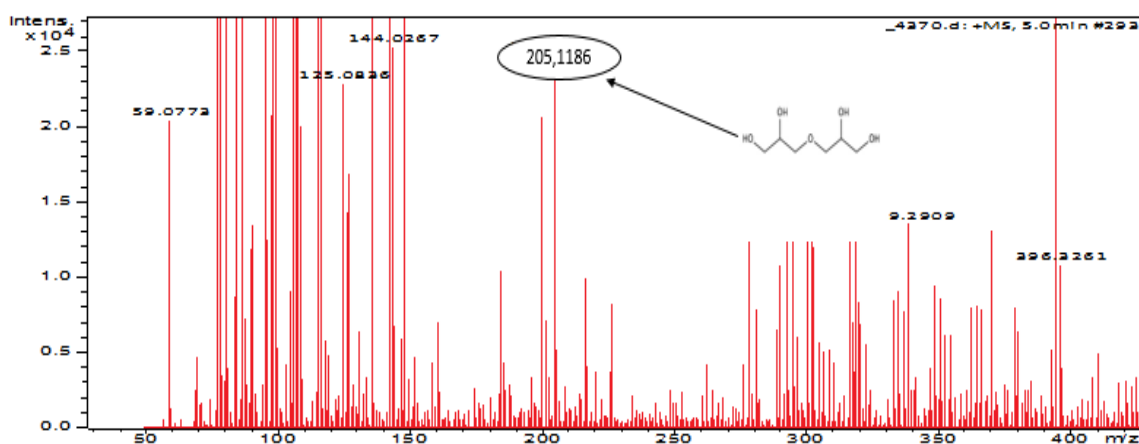


Figure 91.b : Spectre de masse du glycérol obtenu à l'expérience 9

Figure 91: Chromatogrammes et spectre de masse du glycérol obtenu à partir de la zéolithe L,A

Pour le niveau d'expérience 13, dont les spectres illustratifs se trouvent dans la figure 92, le troisième pic du chromatogramme correspond à celui de notre composé. Son spectre de masse montre le pic de l'ion pseudo-moléculaire $(M +K)^+$ à m/z 353,3129 qui est celui du

glycérol. Ce résultat est toujours conforme à celui du glycérol commercial, où le produit principal contient des sous-produits.

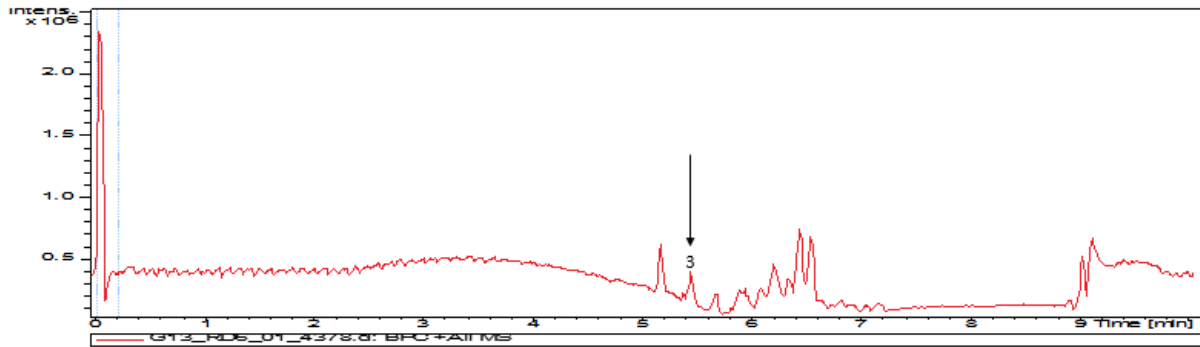


Figure 92a : Chromatogramme du glycérol obtenu pour le niveau d'expérience 13

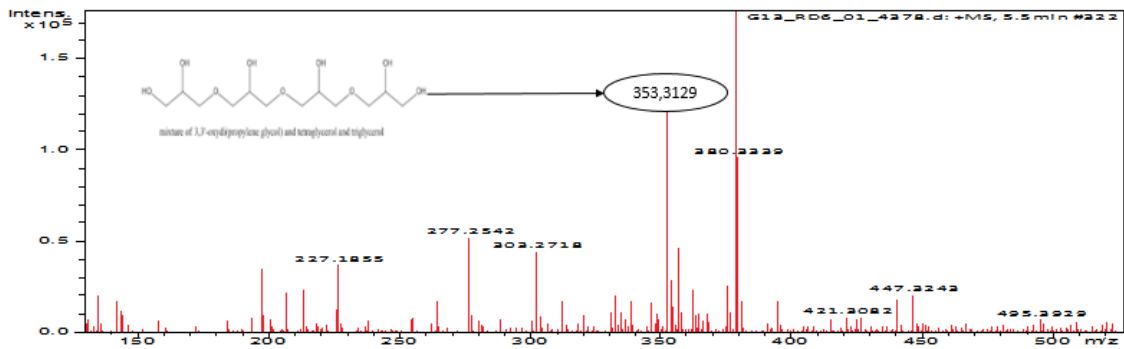


Figure 92 b : Spectre de masse du glycérol obtenu pour le niveau d'expérience 13

Figure 92: Spectres de masse du glycérol obtenu avec la zéolithe L,A à de rétention 5 min et 5,5 min

- **Densités et viscosités**

Pour les 15 échantillons de glycérol obtenus, les valeurs des densités et des viscosités mesurées sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Tableau XLI: Valeurs de densités et viscosités obtenues avec la zéolithe L, A

N° Exp.	Rapport Molaire	Temps de réaction (min)	Masse du catalyseur (g)	Volum e (mL)	Masse obtenue (g)	Densité	Viscosité (Pa.s)
1	14/1	240	3,25	2,4	3,012	1,255	1,49
2	18/1	240	3,25	2,7	3,395	1,257	1,48
3	14/1	600	3,25	2,7	3,391	1,256	1,45
4	18/1	600	3,25	2,7	3,397	1,258	1,45
5	14/1	420	2,5	2,5	3,143	1,257	1,47
6	18/1	420	2,5	2,5	3,132	1,253	1,48
7	14/1	420	4	2,8	3,518	1,256	1,47
8	18/1	420	4	2,9	3,631	1,252	1,49
9	16/1	240	2,5	2,4	3,014	1,256	1,47
10	16/1	600	2,5	2,6	3,271	1,258	1,45
11	16/1	240	4	2,7	3,384	1,253	1,48
12	16/1	600	4	3,1	3,892	1,255	1,49
13	16/1	420	3,25	2,7	3,378	1,251	1,48
14	16/1	420	3,25	2,7	3,399	1,258	1,47
15	16/1	420	3,25	2,7	3,389	1,255	1,49

Une analyse de ce tableau permet d'établir que pour tous les niveaux d'expérience, toutes les densités obtenues sont proches de celle du glycérol commercial qui est de 1,262. La légère différence identifiée pourrait être due aux impuretés décelées sur les spectres de masse de ce composé. Un résultat similaire a été obtenu avec la viscosité dynamique car celui du glycérol commercial est 1,49.

➤ **Propriétés physico-chimiques du biodiesel obtenues avec la zéolithe L, A.**

Comme dans le cas de la réaction avec la zéolithe NaY, le supposé biodiesel obtenu été caractérisé à travers sa densité, sa viscosité et son indice d'acidité. Ces propriétés ont fait l'objet d'une comparaison avec celles du biodiesel standard. Les résultats obtenus se trouvent dans le tableau ci-dessous.

Tableau XLII: Propriétés du biodiesel obtenues avec la zéolithe L, A

Echantillon	Densité (g/cm ³)	Viscosité (mPa/s)	IA (mgKOH/g)
Biodiesel	0,88	3,9	0,8987
Normes européennes	0,80-0,90 [253]	3,5-5 [253]	0,89 [253]

Une analyse comparative des propriétés obtenues avec celles de la norme européenne permet d'affirmer que le supposé biodiesel obtenu est proche du biodiesel standard. Cependant élevé de l'indice d'acidité laisse penser que ce produit contiendra encore une quantité non négligeable d'acides libres. Ce résultat nous amène donc à croire que le produit obtenu est le biodiesel mais avec un peu de réserve.

Les résultats obtenus pour l'optimisation de la réaction de transestérification de l'huile de palme raffinée usée avec les zéolithes NaY et L, A montrent que le plan d'expérience de Box Benken peut être utilisé pour convertir cette huile en biodiesel et glycérol. Cependant, parmi ces deux matériaux, la zéolithe NaY donne un meilleur taux d'avancement. Cette voie de valorisation des huiles de friture usées s'avère donc très prometteuse pour l'avenir des biocarburants.

III.4. Pyrolyse catalytique du polyéthylène

Dans cette partie, l'étude de l'effet catalytique a été réalisée sur la pyrolyse du polyéthylène. Cette catalyse a été réalisée en utilisant Akil, L, A et Na-Y comme catalyseurs. Pour effectuer ces réactions de pyrolyse, comme nous l'avons mentionné plus-haut, 20g de catalyseur et 200 g de matières plastiques ont été introduit dans le réacteur. Rattaché au dispositif expérimental, et sous injection au diazote, le milieu réactionnel a été soumis à une température de 500°C. L'influence du catalyseur sur la transformation de la matière première en hydrocarbure a été étudiée.

Les résultats de l'effet catalytique et de la dégradation thermique obtenus sont mis en exergue afin de mieux juger l'effet des catalyseurs sur la pyrolyse du polyéthylène haute densité. Il s'agit du rendement de pyrolyse, la distribution de la chaîne de carbone, la distribution des produits branchés et aromatiques et la composition en diesel et gasoil des produits obtenus.

III.4.1. Rendement de pyrolyse

Les résultats obtenus de la dégradation thermique et catalytique du PE se trouvent dans le tableau XLIII. Il en résulte que pour la dégradation thermique (NC), le produit obtenu est exclusivement le wax, sans liquide et sans dépôt de résidu solide. Il a une proportion de gaz

équivalent à 10% et un temps de résidence de 70 minutes. Cependant, pour la dégradation catalytique, on obtient un mélange de wax et de produit liquide. Les rendements en résidus solides sont dans l'ordre de 2 à 3% pour tous les catalyseurs. Tous les temps de résidence ou de fin de réaction sont bien inférieurs à celui du craquage thermique.

La différence en rendements entre la catalyse thermique et celle catalytique est due au mécanisme réactionnel de ces deux réactions. Par contre, celle obtenue pour chaque catalyseur est dû aux propriétés intrinsèques de chaque matériau. La présence des produits liquides à l'issue des réactions catalytiques est due à la décomposition du polyéthylène en hydrocarbure de faible poids moléculaire à la surface de chaque catalyseur. La présence du gaz est le résultat de la décomposition des hydrocarbures lourds en des produits de faibles poids moléculaire. La formation du résidu solide pour ces catalyseurs est due aux multiples mécanismes réactionnels tels que l'aromatisation et l'hydrogénation qui se produisent à la surface de chacun de ces catalyseurs. Un résultat similaire a été obtenu par Kassargy sur l'étude de l'effet de la pyrolyse catalytique du PE par une zéolithe de Y[254]. Parmi tous les catalyseurs, Na-Y donnent le rendement le plus élevé en produit liquide et les plus faibles quantités de gaz. Ceci peut s'expliquer par un accès facile du PE aux pores de ce catalyseur et par conséquent à ses sites actifs.

Tableau XLIII: Rendement de la pyrolyse catalytique et thermique du PE

	NC	ALKIL	L,A	NaY
Yield (%)				
Wax	90	62.7	31.7	33.39
Liquid	-	20	48	49
Solid	-	2.3	2.7	2.4
Gas	10	15	17.6	15.21
Température (°K)	456	430	448	440
Reaction time (min)	70	54	60	50

III.4.2. Distribution de la chaîne de carbone

La chaîne de distribution du carbone dans les produits obtenus a été déterminée à partir de l'analyse au GC-MS dans l'objectif de comparer les effets de chaque catalyseur sur le

craquage de la matière plastique. La comparaison des produits obtenus entre la pyrolyse catalytique et celle thermique se trouve dans la figure 93. On peut y observer que la dégradation thermique du polyéthylène donne une longue chaîne de distribution de carbone comprise entre C_5 et C_{42} . Ces valeurs médianes sont situées à C_8 et C_{16} , ce qui représente 23% du produit. Après l'usage des différents catalyseurs, les chaînes de distribution du carbone supérieures à C_{32} ont complètement disparu. Ce résultat est dû à l'effet catalytique des matériaux utilisés[151].

En effet, la dégradation thermique des matières plastiques se déroule suivant un mécanisme radicalaire, générant ainsi plusieurs oligomères par un mécanisme de transfert d'hydrogène intramoléculaire de l'atome de carbone primaire à celui du secondaire le long de la chaîne du polymère et produit donc préférentiellement les alcènes et de longue chaîne de carbone. Cependant, pour une dégradation catalytique, nous avons un mécanisme d'ion carbenium. La première étape se déroule soit par une attraction de l'ion hydride par un site acide (acide de Lewis) du catalyseur sur la molécule du PE ou par addition d'un proton (site acide de Bronsted) sur la liaison C-C de la molécule du polyéthylène [255]. De ce fait, après craquage du carbocation du polymère (scission β), il s'en suit une formation étape par étape des molécules de carbone de faible poids moléculaire suite à une diffusion de la chaîne de polymère dans les pores du catalyseur où elle peut être fortement craquée à une température plus faible que celle de la dégradation thermique[256]. Akil donne des chaînes de distribution du carbone plus uniformes. Les zéolithes Na-Y et L, A donnent deux distributions uniformes de carbone dont les pics les plus intenses se trouvent à C_8 et C_{11} respectivement. L'intensité de la chaîne de distribution du carbone com

mence à être réduite à partir de C_{22} à C_{31} pour les catalyseurs. La différence dans la chaîne de distribution des hydrocarbures obtenus peut être expliquée par la dimension des pores de chaque catalyseur.

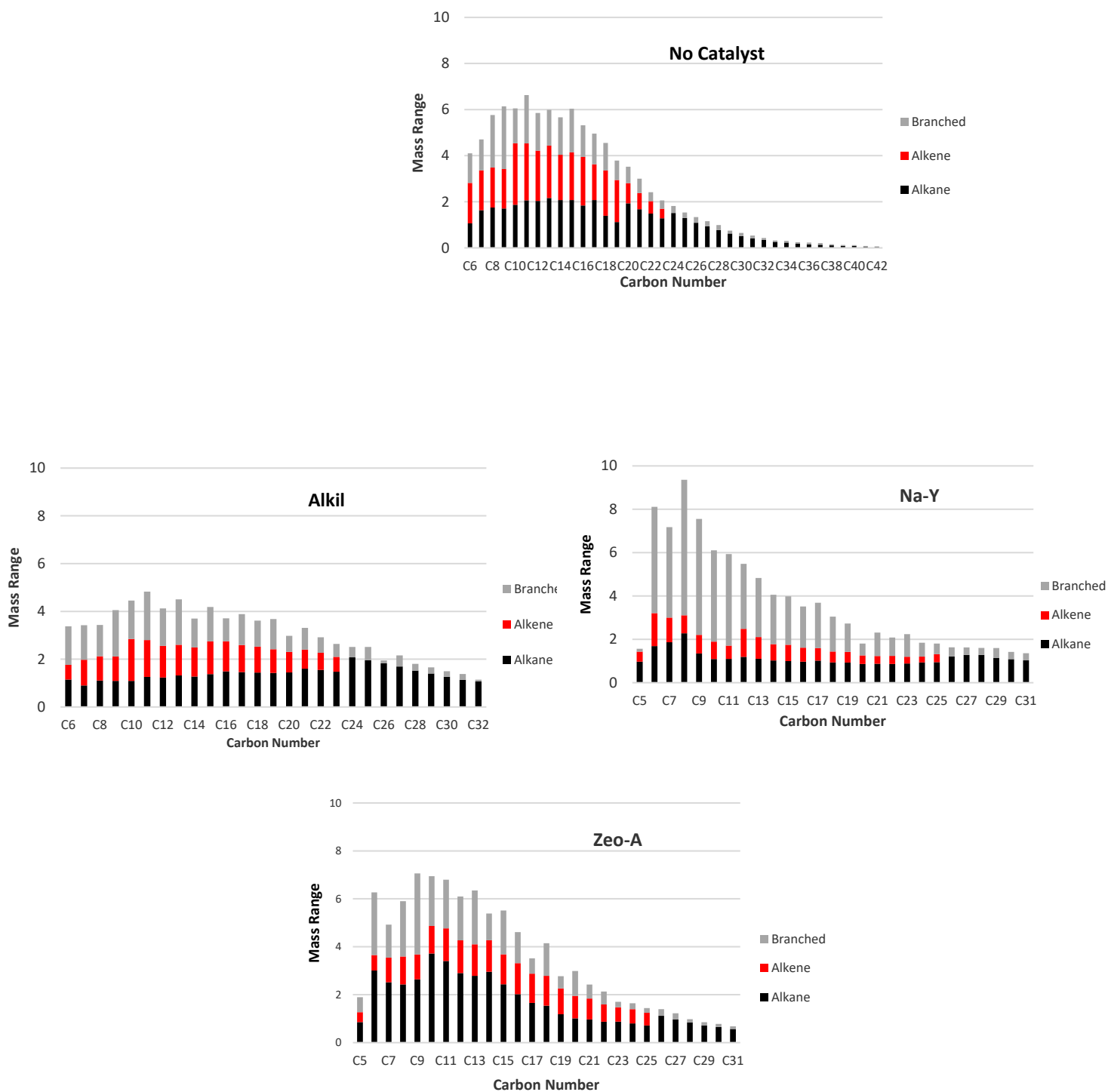


Figure 93: Différentes chaînes de distribution de carbone de chaque catalyseur.

III.4.3. Distribution des produits branchés et aromatiques

Les produits branchés obtenus de la pyrolyse catalytique ont été mesurés et comparés à l'aide de GC-MS. Les rendements en produits branchés sont 28,6 ; 37,34 et 36.34% pour AKil, L, A et Na-Y respectivement (figure 94). La valeur obtenue pour la réaction non catalytique est

de 23%. Akil est le catalyseur qui donne le plus de composés branchés. Ce résultat se justifie par les sites acides de Lewis, de Bronsted et de la dimension des pores des catalyseurs. Selon Young et al, les dimensions moléculaires de n-decane, n-undecane et n-tridecane sont 11,49 ; 12,7 et 15,25 Å [257] alors que les dimensions des pores calculées de Akil, L,A et Na-Y sont 11,49; 14,02 et 15,25Å. Les dimensions des pores peuvent avoir un effet sur la dimension de la molécule d'hydrocarbure qui est restreinte pour L,A et Na-Y. Comme cela se montre, on peut conclure que les hydrocarbures qui ont une dimension plus grande que 12 et 10 Å ne peuvent que se diffuser dans les pores de L,A et Na-Y pour être craquées en de petites molécules. Ainsi, les autres hydrocarbures qui ont une dimension plus grande que celle des pores des autres catalyseurs, ne pourront se diffuser dans ceux-ci, vont rester à la surface du catalyseur et créer ainsi un encombrement stérique[258]. C'est le cas pour Akil qui possède la plus petite dimension de pores parmi tous ces catalyseurs. Cela est due au faite que les groupements fonctionnels Al-O-OH qui sont des acides de Bronsted présents à la surface et dans les couches de ce catalyseur sont moins accessibles par les molécules de polyéthylène à cause de l'obstruction de ceux-ci par des impuretés. Les résultats obtenus de la diffractométrie des rayons X de ces matériaux de ces catalyseurs l'ont suffisamment montré.

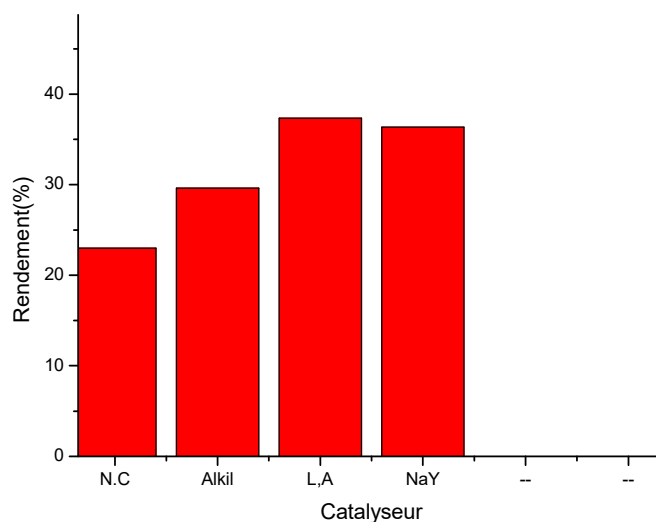


Figure 94: Produits branchés et aromatiques obtenus de la catalyse pyrolytique avec Akil, L,A and Na-Y zeolite

III.4.4. Composition en diesel, gasoil et autres groupes d'hydrocarbure

Les rendements des groupes d'hydrocarbure obtenus de la dégradation catalytique du polyéthylène sont présents dans le tableau LXIII. Le rendement des groupes de carbone compris

entre C₄-C₁₂ (diesel) et C₆-C₂₄ (gasoil) y sont mentionnés pour chaque catalyseur. Les hydrocarbures gazeux plus petits que C₄ n'ont pas été décelés.

Selon le tableau XLIV, on peut noter que les hydrocarbures de C₄-C₁₂ sont fortement produits par tous ces catalyseurs et peu d'hydrocarbures lourds au-delà de C₂₇ ne sont détectables. Ceci est le résultat d'une forte activité catalytique.

Les rendements des groupes d'hydrocarbure C₇-C₂₄ sont 68; 89 et 77.4 % pour Akil, L,A et Na-Y respectivement. Les catalyseurs Na-Y et L,A semblent donner de meilleurs résultats. Cela est dû à la dimension de la surface spécifique et de l'acidité de ces catalyseurs[257]. En effet, la surface spécifique de ces catalyseurs sont 44,34 ; 23,63 et 149,98 m².g⁻¹ pour Akil, L,A et Na-Y respectivement. Parmi tous ces catalyseurs, Na-Y a la plus grande surface spécifique et possède des cages dans sa structure cristalline qui peuvent facilement adsorbées de longues chaînes d'hydrocarbure. Celles-ci peuvent ensuite se rompre dans ces cages et donner ensuite de courtes chaînes d'hydrocarbure. A cet effet, selon Marcilla et al, un rapport Si/Al supérieur à 2 dans une zéolithe de type Y conduit à une augmentation des sites acide de Bronsted et justifie le résultat obtenu [259]. Plus encore, Na-Y a parmi tous ces catalyseurs, la plus petite dimension des pores. En effet, les dimensions des pores de Na-Y et L, A sont 10.20 et 12.55 Å respectivement. Comme mentionné plus haut, le polyéthylène se dégrade à la surface externe du catalyseur par adsorption à travers un mécanisme de transfert de masse qui se dispose ensuite dans les cavités du catalyseur à partir d'où il est supposé se dégrader fortement en de petites molécules d'hydrocarbure gazeux[260]. Parce que cette zéolithe à une faible acidité (Na-Y est la forme basique de la zéolite Y), les longues chaînes d'hydrocarbure ne sont pas fortement craquées et vont donc donner de préférence des groupes d'hydrocarbure C₇-C₂₄. Le résultat obtenu pour la zéolite L, A peut être attribué à sa surface et à sa structure cristalline. Cette propriété lui confère la possibilité de favoriser la diffusion du polyéthylène dans les pores qui ne peut être cependant fortement craquées.

Les hydrocarbures aromatiques et branchés de faibles poids moléculaires qui sont fortement volatiles sont moins désirés comme hydrocarbure en termes d'huile de qualité car ils sont susceptibles de se décomposer à travers une réaction radicalaire. Ils peuvent donner lieu dans la chambre de combustion à une réaction de polymérisation, à la formation de la colle ou à une décolonisation[260]. Ceci conduit donc à la perte des propriétés physiques de l'huile. C'est pour cette raison qu'un certain poids moléculaire de composés branchés et aromatiques est requise pour justifier l'obtention d'une huile de bonne qualité.

Tableau XLIV: Groupe d'hydrocarbures obtenus de la dégradation catalytique du PE.

Catalysts	C ₄ -C ₁₂ (% diesel)	C ₇ -C ₂₄ (% gasoil)	≥ C ₂₇
NC	33.31	77.41	6.45
Alkil	28.25	68	9.6
Zeo L, A	46	89	4
Na-Y	51.34	77.4	8.7

Dans cette partie, l'usage des catalyseurs L,A, Na-Y, Akil, ont montré de meilleurs résultats pour la dégradation catalytique du polyéthylène que celui de la dégradation thermique. Les produits liquides obtenus furent dans les proportions 00 ; 20 ; 48 et 49% pour la réaction non catalytique, Akil, , L,A et Na-Y respectivement. La distribution des chaînes de carbone était exclusivement composée de C₆-C₂₄. Elle a particulièrement été obtenue avec Na-Y.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Dans ce travail, l'argile provenant d'Akilbenza, une localité de la région de l'Est du Cameroun a été collectée, caractérisée et utilisée pour la synthèse des zéolithes. Les zéolithes et les produits issus du processus de synthèse de ces matériaux ont été utilisés comme adsorbant pour le retrait des ions cuivre en solution aqueuse, pour l'optimisation de la transestérification de l'huile de friture usée et pour la pyrolyse catalytique du polyéthylène.

Les résultats obtenus indiquent que l'argile provenant de cette localité (village Akilbenza) de la région de l'Est du Cameroun est le kaolin riche en kaolonite, en quartz et en mica avec une forte prédominance de la kaolonite. Les principaux éléments qui s'y trouvent sont la silice et l'aluminium. Le rapport Si/Al de cette argile qui est de 1,5 indique que ce matériau argileux est faible en quartz et possède une proportion non significative en fer. Il s'agit donc d'un matériau favorable pour la synthèse des zéolithes.

La synthèse hydrothermale du gel de silicate de ce matériau argileux obtenu par le metakaolin et le metakaolin déaluminé a permis d'obtenir un produit qui a une seule phase cristalline dénommée zéolithe Y, une surface spécifique de $130\text{m}^2/\text{g}$, un rapport Si/Al de 2,5 et des fonctions Si-O et Si-O-Al à la surface de ce matériau. Ces résultats sont conformes à ceux d'une zéolithe de type Y standard. L'étude de l'influence du temps de cristallisation sur la synthèse de ce matériau indique que ce facteur influence considérablement la synthèse de ce matériau. En effet, ce cristal croît avec le temps de cristallisation et une durée de cristallisation de 2 jours, un temps d'action de 24h et une température de cristallisation de 100°C sont nécessaires pour la synthèse de cette zéolithe.

Par ailleurs une synthèse hydrothermale de cette argile (metakaolin) en milieu alcalin (NaOH) donne un produit dont les phases cristallines indiquent la présence de deux produits : la zéolithe A et la zéolithe L. La surface spécifique de ce matériau est $100\text{m}^2/\text{g}$ et il a un rapport Si/Al de 1,4 et les fonctions chimiques Si-O et Si-O-Al. Ce matériau a été obtenu à une température de cristallisation de 100°C , une durée de cristallisation de 3 jours et un temps d'action de 3 jours. Les propriétés texturales de ce matériau montrent qu'il peut être utilisé comme adsorbant.

L'adsorption des ions cuivre par cette argile, la zéolithe L,A et la zéolithe Y, tous des produits issus de la modification du kaolin provenant de cette zone indique une adsorption favorable. L'adsorption des ions cuivre sur ces matériaux varie avec le temps de contact, le pH, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale en ion cuivre et la température de la réaction.

Le modèle cinétique relatif à l'adsorption des ions cuivre sur ces matériaux est une combinaison du modèle cinétique de pseudo- 1er ordre, pseudo-2nd ordre, Elovich et diffusion intraparticulaire. Cependant, aucune diffusion des particules de cuivre dans les pores de la kaolinite et n'a pas été observée lors de l'adsorption des ions cuivre sur ces matériaux. Les isothermes d'adsorption varient selon l'adsorbat et l'adsorption se déroule par échange ionique ou par complexation des ions cuivre à la surface de l'adsorbant. L'étude thermodynamique montre que ces réactions sont endothermiques et l'état de désordre impliqué favorise l'adsorption des ions sur ces matériaux.

Les quantités maximales adsorbées selon les isothermes augmentent dans l'ordre suivant kaolin (76 mg/g), zeolithe L,A (110 mg/g) et la zéolithe Y (205 mg/g). La zéolithe Y s'avère être le meilleur adsorbant pour le retrait des ions cuivre dans une solution aqueuse.

L'optimisation de la transestérification de l'huile de friture usée par les zéolithes L,A et NaY à travers le modèle de Box-Behnken à trois facteurs (ratio huile/methanol, temps de réaction et masse du catalyseur) a été réalisée. Elle a permis de déterminer les conditions optimales d'obtention des meilleurs taux d'avancement. Ceci après une analyse statistique positive qui valide ce modèle expérimental pour ces deux matériaux. Elles sont 16,62/1, 600 min, et 4g pour la zeolithe L,A et 16/1, 516 min et 3,5 g pour la zeolithe NaY. Les taux d'avancement obtenus après vérification de ces conditions sont de 83,23 et 87,57% pour L,A et NaY respectivement. L'étude de la régénération du catalyseur montre que ces matériaux peuvent être utilisés sur 3 à 4 cycles de réaction. Les propriétés (densité, viscosité et indice d'acidité) des produits obtenus sont proches de leurs homologues standards.

L'usage des catalyseurs L,A, Na-Y, Akil, ont montré de meilleurs résultats pour la dégradation catalytique du polyéthylène que celui de la dégradation thermique. Les produits liquides obtenus furent dans les proportions 00 ; 20 ; 48 et 49% pour la réaction non catalytique, Akil, L,A et Na-Y respectivement. La distribution des chaînes de carbone se situe exclusivement dans l'intervalle de C₆-C₂₄alors qu'elle est de C₆ à C₄₂ pour le craquage thermique. Elle a particulièrement été obtenue avec Na-Y. Les zéolithes L,A et NaY ont données de meilleurs rendements en gasoil (89,01 et 77,4% respectivement). Par contre, le produit obtenu avec NaY est plus riche en diesel (51,34%). NaY a une meilleure activité catalytique pour cette pyrolyse et offre une voie de sortie dans l'usage des déchets plastiques.

Les résultats obtenus à travers cette étude démontrent le potentiel de l'argile provenant de cette localité de la région de l'Est du Cameroun en tant que précurseur peu coûteux pour la synthèse des zéolithes. L'ensemble des résultats suite à une modification de ce matériau obtenus indiquent leur faisabilité pour le traitement économique des effluents industriels, la

transformation de l'huile de friture usée en biodiesel et la dégradation du polyéthylène haute densité. Ces résultats permettent de mettre un accent sur la valorisation des déchets.

Les principales perspectives relatives à ce travail sont les suivantes :

- L'usage des autres sources d'argile du Cameroun pour la synthèse des zéolithes à cause de leur fort intérêt en milieu industriel ;
- Etendre l'usage des paramètres pour la synthèse de ces zéolithes afin d'obtenir des matériaux de très grande surface ;
- Faire des études afin d'obtenir les conditions requises pour l'obtention de la zéolithe A ;
- Etendre l'adsorption de ces matériaux à d'autres polluants ;
- Faire une étude sur l'optimisation de la dégradation catalytique du polyéthylène haute densité avec ces catalyseurs après une activation en milieu acide de ceux-ci ;
- Etendre le domaine des facteurs tels que le temps de réaction et la masse du catalyseur lors de l'étude de l'optimisation de la transestérification de l'huile usée par les catalyseurs L,A et NaY afin d'améliorer le taux d'avancement de la réaction.
- Réaliser enfin les applications de ces matériaux en mode continu.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] V. Misra, S. Pandey, Hazardous waste, impact on health and environment for development of better waste management strategies in future in India, *Environment international*, 31 (2005) 417-431.
- [2] J.G. Derraik, The pollution of the marine environment by plastic debris: a review, *Marine pollution bulletin*, 44 (2002) 842-852.
- [3] H. Hu, Human health and heavy metals, *Life Support: The Environment and Human Health*; MIT Press: Cambridge, MA, USA, (2002) 65.
- [4] A.K. Panda, B.G. Mishra, D.K. Mishra, R.K. Singh, Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 363 (2010) 98-104.
- [5] S. Cavenati, C.A. Grande, A.E. Rodrigues, Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolite 13X at high pressures, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49 (2004) 1095-1101.
- [6] Z. Yong, V. Mata, A.r.E. Rodrigues, Adsorption of carbon dioxide at high temperature—a review, *Separation and Purification Technology*, 26 (2002) 195-205.
- [7] B. Bonelli, B. Civalleri, B. Fubini, P. Ugliengo, C.O. Areán, E. Garrone, Experimental and quantum chemical studies on the adsorption of carbon dioxide on alkali-metal-exchanged ZSM-5 zeolites, *The Journal of Physical Chemistry B*, 104 (2000) 10978-10988.
- [8] S. Wang, H. Ang, M. Tadé, Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes, *Chemosphere*, 72 (2008) 1621-1635.
- [9] R.W. Coughlin, Carbon as adsorbent and catalyst, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 8 (1969) 12-23.
- [10] J. Wang, X. Lu, P.F. Ng, K.I. Lee, B. Fei, J.H. Xin, J.-y. Wu, Polyethylenimine coated bacterial cellulose nanofiber membrane and application as adsorbent and catalyst, *Journal of colloid and interface science*, 440 (2015) 32-38.
- [11] C. Kresge, M. Leonowicz, W.J. Roth, J. Vartuli, J. Beck, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *nature*, 359 (1992) 710.
- [12] X.S. Zhao, G. Lu, G.J. Millar, Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35 (1996) 2075-2090.
- [13] Z.-M. Wang, T. Arai, M. Kumagai, Adsorption separation of low concentrations of CO₂ and NO₂ by synthetic zeolites, *Energy & fuels*, 12 (1998) 1055-1060.
- [14] S.M. Csicsery, Shape-selective catalysis in zeolites, *Zeolites*, 4 (1984) 202-213.

- [15] K. Mondale, R. Carland, F. Aplan, The comparative ion exchange capacities of natural sedimentary and synthetic zeolites, *Minerals Engineering*, 8 (1995) 535-548.
- [16] J. Klieve, M. Semmens, An evaluation of pretreated natural zeolites for ammonium removal, *Water Research*, 14 (1980) 161-168.
- [17] L.-H. Chen, X.-Y. Li, J.C. Rooke, Y.-H. Zhang, X.-Y. Yang, Y. Tang, F.-S. Xiao, B.-L. Su, Hierarchically structured zeolites: synthesis, mass transport properties and applications, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 17381-17403.
- [18] M. Moliner, C. Martínez, A. Corma, Multipore zeolites: synthesis and catalytic applications, *Angewandte Chemie International Edition*, 54 (2015) 3560-3579.
- [19] C.S. Cundy, P.A. Cox, The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time, *Chemical Reviews*, 103 (2003) 663-702.
- [20] Z.A. AlOthman, A review: fundamental aspects of silicate mesoporous materials, *Materials*, 5 (2012) 2874-2902.
- [21] K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of hydrothermal technology*, William Andrew, 2012.
- [22] Y. Bai, W. Wu, X. Bian, Dynamic synthesis route of zeolite Y with kaolin to improve yield, *Green Processing and Synthesis*, 7 (2018) 23-29.
- [23] J. Adeoye, J. Omoleye, Development of Zeolit Y from Arobiye Mined Kaolin, in: 3rd International Conference on African Development Issues (CU-ICADI), 2016, pp. 9-11.
- [24] A. Kovo, S. Holmes, Effect of aging on the synthesis of kaolin-based zeolite Y from Ahoko Nigeria using a novel metakaolinization technique, *Journal of dispersion science and technology*, 31 (2010) 442-448.
- [25] S.O. Otieno, F.O. Kengara, J.C. Kemmegne-Mbougouen, H.W. Langmi, C.B. Kowenje, R. Mokaya, The effects of metakaolinization and fused-metakaolinization on zeolites synthesized from quartz rich natural clays, *Microporous and Mesoporous Materials*, 290 (2019) 109668.
- [26] J.C. Kemmegne-Mbougouen, F.P. Tchoumi, Synthesis of nanozeolites type A and X from quartz-rich Cameroonian kaolin: application to the modification of carbon paste electrode for acetaminophen and epinine electrochemical sensing, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 27 (2023) 939-953.
- [27] A. Njoya, C. Nkoumbou, C. Grosbois, D. Njopwouo, D. Njoya, A. Courtin-Nomade, J. Yvon, F. Martin, Genesis of Mayouom kaolin deposit (western Cameroon), *Applied Clay Science*, 32 (2006) 125-140.
- [28] E.D. Woumfo, P. Djomgoue, P.A. Tamfuh, D. Bitom, F. Figueras, D. Njopwouo, Clays from the Bafang region (West Cameroon): properties and potential application as decolorizing agent of river water, *Applied clay science*, 50 (2010) 322-329.

- [29] A.N. Nzeugang, R.M. Eko, N. Fagel, V.K. Kabeyene, A. Njoya, A.B. Madi, J. Mache, U.M. Chinje, Characterization of clay deposits of Nanga-Eboko (central Cameroon): suitability for the production of building materials, *Clay Minerals*, 48 (2013) 655-662.
- [30] J.R. Mache, P. Signing, A. Njoya, F. Kunyukubundo, J. Mbey, D. Njopwouo, N. Fagel, Smectite clay from the Sabga deposit (Cameroon): mineralogical and physicochemical properties, *Clay Minerals*, 48 (2013) 499-512.
- [31] S.L. Suib, Zeolitic and layered materials, *Chemical reviews*, 93 (1993) 803-826.
- [32] E.M. Flanigen, Zeolites and molecular sieves an historical perspective, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 58 (1991) 13-34.
- [33] X. Bu, P. Feng, G.D. Stucky, Large-cage zeolite structures with multidimensional 12-ring channels, *Science*, 278 (1997) 2080-2085.
- [34] D. Georgiev, B. Bogdanov, K. Angelova, I. Markovska, Y. Hristov, Synthetic zeolites—Structure, classification, current trends in zeolite synthesis, in: *Int. Scientific Conf., Stara Zagora, 2009*, pp. 1-5.
- [35] P. Castaldi, L. Santona, C. Cozza, V. Giuliano, C. Abbruzzese, V. Nastro, P. Melis, Thermal and spectroscopic studies of zeolites exchanged with metal cations, *Journal of Molecular Structure*, 734 (2005) 99-105.
- [36] F. Trigueiro, D. Monteiro, F. Zotin, E.F. Sousa-Aguiar, Thermal stability of Y zeolites containing different rare earth cations, *Journal of Alloys and Compounds*, 344 (2002) 337-341.
- [37] D.S. Coombs, A. Alberti, T. Armbruster, G. Artioli, C. Colella, E. Galli, J.D. Grice, F. Liebau, J.A. Mandarino, H. Minato, Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names, *Mineralogical Magazine*, 62 (1998) 533-571.
- [38] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, *Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure*, John Wiley & Sons, 2009.
- [39] P.C.D.C. on Colloid, L. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts:(IUPAC recommendations 2001), *Microporous and Mesoporous Materials*, 58 (2003) 3-13.
- [40] J. Jiang, J. Yu, A. Corma, Extra-large-pore zeolites: bridging the gap between micro and mesoporous structures, *Angewandte Chemie International Edition*, 49 (2010) 3120-3145.
- [41] J. Weitkamp, Zeolites and catalysis, *Solid State Ionics*, 131 (2000) 175-188.
- [42] L. Bursill, E. Lodge, J. Thomas, A. Cheetham, New light on the crystal structure of zeolite A, *The Journal of Physical Chemistry*, 85 (1981) 2409-2421.

- [43] T.B. Reed, D. Breck, Crystalline zeolites. II. Crystal structure of synthetic zeolite, type A, *Journal of the American Chemical Society*, 78 (1956) 5972-5977.
- [44] T. Frising, P. Leflaive, Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites: A review, *Microporous and Mesoporous materials*, 114 (2008) 27-63.
- [45] V. Nikolakis, G. Xomeritakis, A. Abibi, M. Dickson, M. Tsapatsis, D.G. Vlachos, Growth of a faujasite-type zeolite membrane and its application in the separation of saturated/unsaturated hydrocarbon mixtures, *Journal of Membrane Science*, 184 (2001) 209-219.
- [46] N. Chen, Hydrophobic properties of zeolites, *The Journal of Physical Chemistry*, 80 (1976) 60-64.
- [47] C. Amrhein, G.H. Haghnia, T.S. Kim, P.A. Mosher, R.C. Gagajena, T. Amanios, L. De La Torre, Synthesis and properties of zeolites from coal fly ash, *Environmental Science & Technology*, 30 (1996) 735-742.
- [48] H.S. Sherry, The ion-exchange properties of zeolites. I. Univalent ion exchange in synthetic faujasite, *The Journal of Physical Chemistry*, 70 (1966) 1158-1168.
- [49] E.M. Flanigen, Zeolites and molecular sieves an historical perspective, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1991, pp. 13-34.
- [50] K. Hui, C.Y.H. Chao, Pure, single phase, high crystalline, chamfered-edge zeolite 4A synthesized from coal fly ash for use as a builder in detergents, *Journal of hazardous materials*, 137 (2006) 401-409.
- [51] R.F. Lobo, S.I. Zones, M.E. Davis, Structure-direction in zeolite synthesis, *Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry*, 21 (1995) 47-78.
- [52] A. Corma, F. Rey, J. Rius, M.J. Sabater, S. Valencia, Supramolecular self-assembled molecules as organic directing agent for synthesis of zeolites, *Nature*, 431 (2004) 287-290.
- [53] N. Burriesci, M.L. Crisafulli, N. Giordano, J. Bart, G. Polizzotti, Hydrothermal synthesis of zeolites from low-cost natural silica-alumina sources, *Zeolites*, 4 (1984) 384-388.
- [54] Y. Ma, W. Tong, H. Zhou, S.L. Suib, A review of zeolite-like porous materials, *Microporous and mesoporous materials*, 37 (2000) 243-252.
- [55] Y. Izumi, K. Urabe, M. Onaka, *Zeolite, clay, and heteropoly acid in organic reactions*, Kodansha Tokyo, 1992.
- [56] J. Perez-Pariente, J.A. Martens, P.A. Jacobs, Factors affecting the synthesis efficiency of zeolite BETA from aluminosilicate gels containing alkali and tetraethylammonium ions, *Zeolites*, 8 (1988) 46-53.

- [57] G. Lewis, M. Miller, J. Moscoso, B. Wilson, L. Knight, S. Wilson, Experimental charge density matching approach to zeolite synthesis, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2004, pp. 364-372.
- [58] D. Verboekend, J. Pérez-Ramírez, Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication, *Catalysis Science & Technology*, 1 (2011) 879-890.
- [59] X. Xu, W. Yang, J. Liu, L. Lin, Synthesis of NaA zeolite membrane by microwave heating, *Separation and Purification Technology*, 25 (2001) 241-249.
- [60] L. Ding, Y. Zheng, Z. Zhang, Z. Ring, J. Chen, Effect of agitation on the synthesis of zeolite beta and its synthesis mechanism in absence of alkali cations, *Microporous and mesoporous materials*, 94 (2006) 1-8.
- [61] T. Okubo, T. Wakihara, J. Plévert, S. Nair, M. Tsapatsis, Y. Ogawa, H. Komiyama, M. Yoshimura, M.E. Davis, Heteroepitaxial growth of a zeolite, *Angewandte Chemie International Edition*, 40 (2001) 1069-1071.
- [62] P. Slangen, J. Jansen, H. Van Bekkum, The effect of ageing on the microwave synthesis of zeolite NaA, *Microporous materials*, 9 (1997) 259-265.
- [63] K. Ojha, N.C. Pradhan, A.N. Samanta, Zeolite from fly ash: synthesis and characterization, *Bulletin of Materials Science*, 27 (2004) 555-564.
- [64] S. Alfaro, C. Rodriguez, M. Valenzuela, P. Bosch, Aging time effect on the synthesis of small crystal LTA zeolites in the absence of organic template, *Materials Letters*, 61 (2007) 4655-4658.
- [65] K. Hui, C.Y.H. Chao, Effects of step-change of synthesis temperature on synthesis of zeolite 4A from coal fly ash, *Microporous and Mesoporous Materials*, 88 (2006) 145-151.
- [66] R. Mohamed, O. Fouad, A. Ismail, I. Ibrahim, Influence of crystallization times on the synthesis of nanosized ZSM-5, *Materials Letters*, 59 (2005) 3441-3444.
- [67] R.I. Walton, F. Millange, D. O'Hare, A.T. Davies, G. Sankar, C.R.A. Catlow, An in situ energy-dispersive X-ray diffraction study of the hydrothermal crystallization of zeolite A. 1. Influence of reaction conditions and transformation into sodalite, *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 83-90.
- [68] E.R. Parnham, R.E. Morris, Ionothermal synthesis of zeolites, metal-organic frameworks, and inorganic-organic hybrids, *Accounts of chemical research*, 40 (2007) 1005-1013.
- [69] S. Sang, F. Chang, Z. Liu, C. He, Y. He, L. Xu, Difference of ZSM-5 zeolites synthesized with various templates, *Catalysis Today*, 93 (2004) 729-734.
- [70] A. Kovo, O. Hernandez, S. Holmes, Synthesis and characterization of zeolite Y and ZSM-5 from Nigerian Ahoko Kaolin using a novel, lower temperature, metakaolinization technique, *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009) 6207-6212.

- [71] S. Chandrasekhar, P. Pramada, Investigation on the synthesis of zeolite NaX from Kerala kaolin, *Journal of Porous Materials*, 6 (1999) 283-297.
- [72] D. Georgiev, B. Bogdanov, Y. Hristov, I. Markovska, Synthesis of NaA zeolite from natural kaolinite, *Oxidation Communications*, 34 (2011) 812-819.
- [73] N. Omisanya, C. Folayan, S. Aku, S. Adefila, Synthesis and characterisation of zeolite A for adsorption refrigeration application, *Adv. Appl. Sci. Res*, 3 (2012) 3746-3754.
- [74] A. Mostafa, H. Youssef, M. Sorour, S. Tewfik, H. Shalaan, Utilization of Egyptian kaolin for zeolite-A preparation and performance evaluation, in: 2nd International conference on environmental science and technology, 2011.
- [75] A. Hedström, Ion exchange of ammonium in zeolites: a literature review, *Journal of environmental engineering*, 127 (2001) 673-681.
- [76] V. Inglezakis, M. Loizidou, H. Grigoropoulou, Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} on natural clinoptilolite, *Water Research*, 36 (2002) 2784-2792.
- [77] V.J. Inglezakis, M.M. Loizidou, H.P. Grigoropoulou, Ion exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility, *Journal of Colloid and Interface Science*, 275 (2004) 570-576.
- [78] H.-L. Chang, W.-H. Shih, Synthesis of zeolites A and X from fly ashes and their ion-exchange behavior with cobalt ions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39 (2000) 4185-4191.
- [79] G.J. Suppes, M.A. Dasari, E.J. Doskocil, P.J. Mankidy, M.J. Goff, Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 257 (2004) 213-223.
- [80] J.W. Yoon, J.-S. Chang, H.-D. Lee, T.-J. Kim, S.H. Jung, Trimerization of isobutene over a zeolite beta catalyst, *Journal of Catalysis*, 245 (2007) 253-256.
- [81] P. Chu, The deammoniation reaction of ammonium Y zeolite, *Journal of Catalysis*, 43 (1976) 346-352.
- [82] M. Wallin, C.-J. Karlsson, M. Skoglundh, A. Palmqvist, Selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over zeolite H-ZSM-5: influence of transient ammonia supply, *Journal of Catalysis*, 218 (2003) 354-364.
- [83] A. Corma, State of the art and future challenges of zeolites as catalysts, *Journal of Catalysis*, 216 (2003) 298-312.
- [84] S. Van Donk, A.H. Janssen, J.H. Bitter, K.P. de Jong, Generation, characterization, and impact of mesopores in zeolite catalysts, *Catalysis Reviews*, 45 (2003) 297-319.
- [85] D.M. Ruthven, Adsorption, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, (1991).

- [86] G. Halsey, Physical adsorption on non-uniform surfaces, *The Journal of Chemical Physics*, 16 (1948) 931-937.
- [87] M. Thommes, Physical adsorption characterization of nanoporous materials, *Chemie Ingenieur Technik*, 82 (2010) 1059-1073.
- [88] P. Blazy, J. Cases, J.-F. Delon, R. Houot, J.-J. Predali, D. Vestier, Etude des phénomènes physicochimiques aux interfaces et valorisation des matières premières, *Sci. Terre*, 13 (1968) 19-53.
- [89] R. Wang, Performance improvement of adsorption cooling by heat and mass recovery operation, *International Journal of refrigeration*, 24 (2001) 602-611.
- [90] B.D. Zdravkov, J.J. Čermák, M. Šefara, J. Janků, Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective, *Central European Journal of Chemistry*, 5 (2007) 385-395.
- [91] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Surface area and pore texture of catalysts, *Catalysis Today*, 41 (1998) 207-219.
- [92] D. Carter, M. Mortland, W. Kemper, *Specific surface*, (1986).
- [93] F. Julien, Contribution à l'étude des mécanismes de l'adsorption de molécules organiques sur différents types de charbons actifs, in, Poitiers, 1994.
- [94] F. Thomas, Mécanismes de rétention à l'interface alumine-solution aqueuse, in, Nancy 1, 1987.
- [95] S. Veli, B. Alyüz, Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay, *Journal of hazardous materials*, 149 (2007) 226-233.
- [96] K.A. Maguie, N.J. Nsami, K. Daouda, C.N. Randy, K.J. Mbadcam, K. Maguie, N. Nsami, K. Daouda, C. Randy, K. Mbadcam, Adsorption Study of the Removal of Copper (II) Ions using Activated Carbon Based Canarium Schweinfurthii Shells Impregnated with ZnCl₂, *IRA-Int J Appl Sci*, 8 (2017) 18-30.
- [97] G. Fumba, J.S. Essomba, G.M. Tagne, J.N. Nsami, P.B. Bélibi, J.K. Mbadcam, Equilibrium and kinetic adsorption studies of methyl orange from aqueous solutions using kaolinite, metakaolinite and activated geopolymer as low cost adsorbents, *Journal of Academia and Industrial Research*, 3 (2014) 156-163.
- [98] G. Ye, X. Duan, K. Zhu, X. Zhou, M.-O. Coppens, W. Yuan, Optimizing spatial pore-size and porosity distributions of adsorbents for enhanced adsorption and desorption performance, *Chemical Engineering Science*, 132 (2015) 108-117.
- [99] N.J. Ndi, M.J. Ketcha, The Adsorption Efficiency of Chemically Prepared Activated Carbon from Cola Nut Shells by on Methylene Blue, *Journal of chemistry*, 2013 (2013).

- [100] M. Messaoudi, M. Douma, N. Tijani, Y. Dehmani, L. Messaoudi, Adsorption process of the malachite green onto clay: kinetic and thermodynamic studies, *Desalin. Water Treat*, 240 (2021) 191-202.
- [101] E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques, in, Strasbourg, 2011.
- [102] W. Chen, L. Duan, D. Zhu, Adsorption of polar and nonpolar organic chemicals to carbon nanotubes, *Environmental science & technology*, 41 (2007) 8295-8300.
- [103] N.Y. Rachel, B. Abdelaziz, K. Daouda, N.N. Julius, D.D.E. Gaele, Y. Abdelrani, L. Mehdi, K.M. Joseph, Optimization Study of the Removal of Atrazine from Aqueous Solution on to Composite Activated Carbon-Silver Using Response Surface Methodology, *Materials Sciences and Applications*, 8 (2017) 258.
- [104] F.-C. Wu, R.-L. Tseng, S.-C. Huang, R.-S. Juang, Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: a mini-review, *Chemical Engineering Journal*, 151 (2009) 1-9.
- [105] A. Zhou, X. Ma, C. Song, Liquid-phase adsorption of multi-ring thiophenic sulfur compounds on carbon materials with different surface properties, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 4699-4707.
- [106] W. Tsai, J. Yang, C. Lai, Y. Cheng, C. Lin, C. Yeh, Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane, *Bioresource technology*, 97 (2006) 488-493.
- [107] U. Eicker, *Solar technologies for buildings*, John Wiley & Sons, 2006.
- [108] H. Mohammed, Étude comparative des modèles d'isothermes linéaires et non linéaires pour l'adsorption de colorants dans un système simple et binaire, in, 2018.
- [109] A. Dada, A. Olalekan, A. Olatunya, O. Dada, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk, *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3 (2012) 38-45.
- [110] Y. Liu, Some consideration on the Langmuir isotherm equation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 274 (2006) 34-36.
- [111] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical engineering journal*, 156 (2010) 2-10.
- [112] W. Rudzinski, W. Plazinski, Kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: a theoretical development of the empirical pseudo-first and pseudo-second order kinetic rate equations, based on applying the statistical rate theory of interfacial transport, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 16514-16525.
- [113] Y.-S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process biochemistry*, 34 (1999) 451-465.

- [114] F.-C. Wu, R.-L. Tseng, R.-S. Juang, Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems, *Chemical Engineering Journal*, 150 (2009) 366-373.
- [115] C. Jain, Adsorption of zinc onto bed sediments of the River Ganga: adsorption models and kinetics, *Hydrological Sciences Journal*, 46 (2001) 419-434.
- [116] S.J. Allen, Q. Gan, R. Matthews, P.A. Johnson, Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu, *Bioresource Technology*, 88 (2003) 143-152.
- [117] Y.-S. Ho, Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non-linear methods, *Water research*, 40 (2006) 119-125.
- [118] J. Lin, L. Wang, Comparison between linear and non-linear forms of pseudo-first-order and pseudo-second-order adsorption kinetic models for the removal of methylene blue by activated carbon, *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 3 (2009) 320-324.
- [119] H.-J. Chen, J. Zhang, W.-L. Feng, M. Fu, Synthesis, structures of cobalt/copper complexes and magnetic property of copper complex with the mixed ligands 5-nitro-1, 3-benzenedicarboxylic acid and imidazole, *Inorganic Chemistry Communications*, 9 (2006) 300-303.
- [120] L.N. Taylor, C.M. Wood, D.G. McDonald, An evaluation of sodium loss and gill metal binding properties in rainbow trout and yellow perch to explain species differences in copper tolerance, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22 (2003) 2159-2166.
- [121] A. Rosenthal, B. Appleton, Histochemical localization of intraocular copper foreign bodies, *American journal of ophthalmology*, 79 (1975) 613-625.
- [122] T. Otokunefor, C. Obiukwu, Impact of refinery effluent on the physicochemical properties of a water body in the Niger delta, *Applied ecology and environmental research*, 3 (2005) 61-72.
- [123] S. Qingye, L. Fu-cheng, Study on the Effects of Physical and Chemical Property Changes of Copper Mine Tailings on Vegetation Rehabilitation in Tonling Copper Mine.[J], *Rural Eco-environment*, 1 (1998).
- [124] T. Nguyen, Multilayered copper structure for improving adhesion property, in, *Google Patents*, 2004.
- [125] L.M. Ottosen, H.K. Hansen, S. Laursen, A. Villumsen, Electrodialytic remediation of soil polluted with copper from wood preservation industry, *Environmental Science & Technology*, 31 (1997) 1711-1715.

- [126] A. Deluisa, P. Giandon, M. Aichner, P. Bortolami, L. Bruna, A. Lupetti, F. Nardelli, G. Stringari, Copper pollution in Italian vineyard soils, *Communications in soil science and plant analysis*, 27 (1996) 1537-1548.
- [127] J. Encinar, J. Gonzalez, J. Rodriguez, A. Tejedor, Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol, *Energy & fuels*, 16 (2002) 443-450.
- [128] U. Schuchardt, R. Sercheli, R.M. Vargas, Transesterification of vegetable oils: a review, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9 (1998) 199-210.
- [129] B. Katryniok, S. Paul, V. Bellière-Baca, P. Rey, F. Dumeignil, Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol, *Green Chemistry*, 12 (2010) 2079-2098.
- [130] M. Pagliaro, M. Rossi, *The future of glycerol*, 2008.
- [131] R. Ciriminna, C.D. Pina, M. Rossi, M. Pagliaro, Understanding the glycerol market, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116 (2014) 1432-1439.
- [132] A. Demirbas, Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats, *Energy conversion and Management*, 49 (2008) 125-130.
- [133] Y. Liu, H.-l. Xin, Y.-j. Yan, Physicochemical properties of stillingia oil: feasibility for biodiesel production by enzyme transesterification, *Industrial Crops and Products*, 30 (2009) 431-436.
- [134] M.K. Lam, K.T. Lee, A.R. Mohamed, Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review, *Biotechnology advances*, 28 (2010) 500-518.
- [135] N.U. Soriano Jr, R. Venditti, D.S. Argyropoulos, Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification, *Fuel*, 88 (2009) 560-565.
- [136] P. Morin, B. Hamad, G. Sapaly, M.C. Rocha, P.P. de Oliveira, W. Gonzalez, E.A. Sales, N. Essayem, Transesterification of rapeseed oil with ethanol: I. Catalysis with homogeneous Keggin heteropolyacids, *Applied Catalysis A: General*, 330 (2007) 69-76.
- [137] M.E. Borges, L. Díaz, Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 2839-2849.
- [138] H.-J. Kim, B.-S. Kang, M.-J. Kim, Y.M. Park, D.-K. Kim, J.-S. Lee, K.-Y. Lee, Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst, *Catalysis today*, 93 (2004) 315-320.
- [139] Z. Helwani, M. Othman, N. Aziz, J. Kim, W. Fernando, Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: a review, *Applied Catalysis A: General*, 363 (2009) 1-10.

- [140] B.P. Lim, G.P. Maniam, S.A. Hamid, Biodiesel from adsorbed waste oil on spent bleaching clay using CaO as a heterogeneous catalyst, *European Journal of Scientific Research*, 33 (2009) 347-357.
- [141] M. Olutoye, B. Hameed, A highly active clay-based catalyst for the synthesis of fatty acid methyl ester from waste cooking palm oil, *Applied Catalysis A: General*, 450 (2013) 57-62.
- [142] T.H. Dang, B.-H. Chen, D.-J. Lee, Application of kaolin-based catalysts in biodiesel production via transesterification of vegetable oils in excess methanol, *Bioresource technology*, 145 (2013) 175-181.
- [143] L. Meher, V.S. Dharmagadda, S. Naik, Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* oil for production of biodiesel, *Bioresource technology*, 97 (2006) 1392-1397.
- [144] N. Boz, N. Degirmenbasi, D.M. Kalyon, Transesterification of canola oil to biodiesel using calcium bentonite functionalized with K compounds, *Applied Catalysis B: Environmental*, 138 (2013) 236-242.
- [145] M. Farooq, A. Ramli, A. Naeem, Biodiesel production from low FFA waste cooking oil using heterogeneous catalyst derived from chicken bones, *Renewable Energy*, 76 (2015) 362-368.
- [146] Y. Sharma, B. Singh, S. Upadhyay, Advancements in development and characterization of biodiesel: a review, *Fuel*, 87 (2008) 2355-2373.
- [147] K. Bunyakiat, S. Makmee, R. Sawangkeaw, S. Ngamprasertsith, Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol, *Energy & Fuels*, 20 (2006) 812-817.
- [148] Y. Wang, S. Ou, P. Liu, Z. Zhang, Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process, *Energy conversion and management*, 48 (2007) 184-188.
- [149] D. Darnoko, M. Cheryan, Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77 (2000) 1263-1267.
- [150] S. Keera, S. El Sabagh, A. Taman, Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using alkaline catalyst, *Fuel*, 90 (2011) 42-47.
- [151] C. Kassargy, S. Awad, G. Burnens, K. Kahine, M. Tazerout, Experimental study of catalytic pyrolysis of polyethylene and polypropylene over USY zeolite and separation to gasoline and diesel-like fuels, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 127 (2017) 31-37.
- [152] I. Hussain, S.A. Ganiyu, H. Alasiri, K. Alhooshani, A state-of-the-art review on waste plastics-derived aviation fuel: Unveiling the heterogeneous catalytic systems and techno-economy feasibility of catalytic pyrolysis, *Energy Conversion and Management*, 274 (2022) 116433.

- [153] A. Corma, A. Orchillés, Current views on the mechanism of catalytic cracking, Microporous and mesoporous materials, 35 (2000) 21-30.
- [154] A.K. Panda, R.K. Singh, D. Mishra, Thermolysis of waste plastics to liquid fuel: A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products—A world prospective, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14 (2010) 233-248.
- [155] N.S. Akpanudoh, K. Gobin, G. Manos, Catalytic degradation of plastic waste to liquid fuel over commercial cracking catalysts: effect of polymer to catalyst ratio/acidity content, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 235 (2005) 67-73.
- [156] H. Gulab, M.R. Jan, J. Shah, G. Manos, Plastic catalytic pyrolysis to fuels as tertiary polymer recycling method: effect of process conditions, Journal of Environmental Science and Health Part A, 45 (2010) 908-915.
- [157] A.R. Songip, T. Masuda, H. Kuwahara, K. Hashimoto, Test to screen catalysts for reforming heavy oil from waste plastics, Applied Catalysis B: Environmental, 2 (1993) 153-164.
- [158] G. Manos, A. Garforth, J. Dwyer, Catalytic degradation of high-density polyethylene on an ultrastable-Y zeolite. Nature of initial polymer reactions, pattern of formation of gas and liquid products, and temperature effects, Industrial & engineering chemistry research, 39 (2000) 1203-1208.
- [159] M.A. Uddin, K. Koizumi, K. Murata, Y. Sakata, Thermal and catalytic degradation of structurally different types of polyethylene into fuel oil, Polymer degradation and stability, 56 (1997) 37-44.
- [160] M.R. Jan, J. Shah, H. Gulab, Catalytic degradation of waste high-density polyethylene into fuel products using BaCO₃ as a catalyst, Fuel processing technology, 91 (2010) 1428-1437.
- [161] J. Sahu, J. Acharya, B. Meikap, Response surface modeling and optimization of chromium (VI) removal from aqueous solution using Tamarind wood activated carbon in batch process, Journal of hazardous materials, 172 (2009) 818-825.
- [162] F. Karacan, U. Ozden, S. Karacan, Optimization of manufacturing conditions for activated carbon from Turkish lignite by chemical activation using response surface methodology, Applied Thermal Engineering, 27 (2007) 1212-1218.
- [163] M. Auta, B. Hameed, Optimized waste tea activated carbon for adsorption of Methylene Blue and Acid Blue 29 dyes using response surface methodology, Chemical Engineering Journal, 175 (2011) 233-243.
- [164] J. Goupy, L. Creighton, Introduction aux plans d'expériences-3ème édition-Livre+ CD-Rom, Hachette, 2006.

- [165] N. Aslan, Y. Cebeci, Application of Box–Behnken design and response surface methodology for modeling of some Turkish coals, *Fuel*, 86 (2007) 90-97.
- [166] R. Arunachalam, G. Annadurai, Optimized response surface methodology for adsorption of dyestuff from aqueous solution, *J. Environ. Sci. Technol*, 4 (2011) 65-72.
- [167] M.A. Bezerra, R.E. Santelli, E.P. Oliveira, L.S. Villar, L.A. Escaleira, Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta*, 76 (2008) 965-977.
- [168] K. Yetilmezsoy, S. Demirel, R.J. Vanderbei, Response surface modeling of Pb (II) removal from aqueous solution by *Pistacia vera* L.: Box–Behnken experimental design, *Journal of hazardous materials*, 171 (2009) 551-562.
- [169] L. Zhang, L. Wan, N. Chang, J. Liu, C. Duan, Q. Zhou, X. Li, X. Wang, Removal of phosphate from water by activated carbon fiber loaded with lanthanum oxide, *Journal of hazardous materials*, 190 (2011) 848-855.
- [170] A. Kumar, B. Prasad, I. Mishra, Optimization of process parameters for acrylonitrile removal by a low-cost adsorbent using Box–Behnken design, *Journal of hazardous materials*, 150 (2008) 174-182.
- [171] G.E. Box, D.W. Behnken, Some new three level designs for the study of quantitative variables, *Technometrics*, 2 (1960) 455-475.
- [172] S.C. Ferreira, R. Bruns, H. Ferreira, G. Matos, J. David, G. Brandao, E.P. da Silva, L. Portugal, P. Dos Reis, A. Souza, Box-Behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods, *Analytica chimica acta*, 597 (2007) 179-186.
- [173] M.L. McHugh, Multiple comparison analysis testing in ANOVA, *Biochemia medica*, 21 (2011) 203-209.
- [174] R. Siddique, J. Klaus, Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review, *Applied Clay Science*, 43 (2009) 392-400.
- [175] N. Jenkins, T. Eagar, Chemical analysis of welding fume particles, *WELDING JOURNAL-NEW YORK-*, 84 (2005) 87.
- [176] R. Bhaskar, J. Li, L. Xu, A comparative study of particle size dependency of IR and XRD methods for quartz analysis, *American Industrial Hygiene Association Journal*, 55 (1994) 605-609.
- [177] E. Bemporad, M. Brisotto, L. Depero, M. Gelfi, A. Korsunsky, A. Lunt, M. Sebastiani, A critical comparison between XRD and FIB residual stress measurement techniques in thin films, *Thin Solid Films*, 572 (2014) 224-231.
- [178] J.F. Hair, C.M. Ringle, M. Sarstedt, PLS-SEM: Indeed a silver bullet, *Journal of Marketing theory and Practice*, 19 (2011) 139-152.

- [179] R.J. Hall, A.F. Snell, M.S. Foust, Item parceling strategies in SEM: Investigating the subtle effects of unmodeled secondary constructs, *Organizational Research Methods*, 2 (1999) 233-256.
- [180] Y. Mou, J. Lakadwar, J.W. Rabalais, Evaluation of shooting distance by AFM and FTIR/ATR analysis of GSR, *Journal of forensic sciences*, 53 (2008) 1381-1386.
- [181] O. Planinšek, D. Planinšek, A. Zega, M. Breznik, S. Srčič, Surface analysis of powder binary mixtures with ATR FTIR spectroscopy, *International journal of pharmaceutics*, 319 (2006) 13-19.
- [182] E. Kemsley, G. Appleton, R. Wilson, Quantitative analysis of emulsions using attenuated total reflectance (ATR), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 50 (1994) 1235-1242.
- [183] S.G. Kazarian, K.A. Chan, ATR-FTIR spectroscopic imaging: recent advances and applications to biological systems, *Analyst*, 138 (2013) 1940-1951.
- [184] M. Dargie, A. Markowicz, A. Tajani, V. Valkovic, Optimized sample preparation procedures for the analysis of solid materials by total-reflection XRF, *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 357 (1997) 589-593.
- [185] B. Kanngießner, Quantification procedures in micro X-ray fluorescence analysis, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58 (2003) 609-614.
- [186] D. Dollimore, P. Spooner, A. Turner, The BET method of analysis of gas adsorption data and its relevance to the calculation of surface areas, *Surface Technology*, 4 (1976) 121-160.
- [187] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, Surface area analysis from the langmuir and bet theories, in: *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer, 2004, pp. 58-81.
- [188] N. Mehrabi, M. Soleimani, M.M. Yeganeh, H. Sharififard, Parameter optimization for nitrate removal from water using activated carbon and composite of activated carbon and Fe₂O₃ nanoparticles, *RSC Advances*, 5 (2015) 51470-51482.
- [189] H. Deng, G. Zhang, X. Xu, G. Tao, J. Dai, Optimization of preparation of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted phosphoric acid-chemical activation, *Journal of Hazardous Materials*, 182 (2010) 217-224.
- [190] K. Li, J. Li, M. Lu, H. Li, X. Wang, Preparation and amino modification of mesoporous carbon from bagasse via microwave activation and ethylenediamine polymerization for Pb (II) adsorption, *Desalination and Water Treatment*, (2016) 1-15.
- [191] J.N. Nsami, J.K. Mbadcam, The Adsorption Efficiency of Chemically Prepared Activated Carbon from Cola Nut Shells by ZnCl₂ on Methylene Blue, *Journal of chemistry*, (2013).

- [192] K. Li, J. Li, M. Lu, H. Li, X. Wang, Preparation and amino modification of mesoporous carbon from bagasse via microwave activation and ethylenediamine polymerization for Pb (II) adsorption, *Desalination and Water Treatment*, 57 (2016) 24004-24018.
- [193] Y.S. Ho, Selection of optimum sorption isotherm, *Carbon*, 42 (2004) 2115-2116.
- [194] Q. Hu, N. Chen, C. Feng, W. Hu, Nitrate adsorption from aqueous solution using granular chitosan-Fe³⁺ complex, *Applied Surface Science*, 347 (2015) 1-9.
- [195] H.N. Tran, S.-J. You, A. Hosseini-Bandegharaei, H.-P. Chao, Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review, *Water research*, 120 (2017) 88-116.
- [196] M. Hossain, H. Ngo, W. Guo, Introductory of Microsoft Excel SOLVER function-spreadsheet method for isotherm and kinetics modelling of metals biosorption in water and wastewater, *Journal of Water Sustainability*, (2013).
- [197] J.Y. Kim, M. Balathanigaimani, H. Moon, Adsorptive Removal of Nitrate and Phosphate Using MCM-48, SBA-15, Chitosan, and Volcanic Pumice, *Water, Air, & Soil Pollution*, 226 (2015) 431.
- [198] J. Barrault, S. Bancquart, Y. Pouilloux, Selective glycerol transesterification over mesoporous basic catalysts, *Comptes Rendus Chimie*, 7 (2004) 593-599.
- [199] J. Puna, J. Gomes, M.J.N. Correia, A.S. Dias, J. Bordado, Advances on the development of novel heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides in biodiesel, *Fuel*, 89 (2010) 3602-3606.
- [200] A. Vávra, M. Hájek, D. Kocián, The influence of vegetable oils composition on separation of transesterification products, especially quality of glycerol, *Renewable Energy*, 176 (2021) 262-268.
- [201] R. Ghanei, G. Moradi, R. TaherpourKalantari, E. Arjmandzadeh, Variation of physical properties during transesterification of sunflower oil to biodiesel as an approach to predict reaction progress, *Fuel Processing Technology*, 92 (2011) 1593-1598.
- [202] A. Sari, M. Tuzen, D. Citak, M. Soylak, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay, *Journal of hazardous materials*, 149 (2007) 283-291.
- [203] J.S. Essomba, J.N. Nsami, P.D.B. Belibi, G.M. Tagne, J.K. Mbadcam, Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution onto kaolinite and metakaolinite, *Pure and Applied Chemical Sciences*, 2 (2014) 11-30.
- [204] D. NJOYA, A. ELIMBI, C. NKOUMBOU, A. NJOYA, D. NJOPWOUO, G. LECOMTE, J. YVON, Contribution a l'étude physico-: Chimique et minéralogique des argiles de Mayouom (Cameroun), in: *Annales de chimie, Lavoisier*, 2007, pp. 55-68.

- [205] C.N. Djangang, E. Kamseu, A. Elimbi, G.L. Lecomte, P. Blanchart, Net-shape clay ceramics with glass waste additive, *Materials Sciences and Applications*, 5 (2014) 592.
- [206] D. Merabet, H. Belkacemi, Caractérisation minéralogique et chimique du kaolin de Tamazert (Algérie), in: *Annales de Chimie Science des Matériaux*, Elsevier, 2003, pp. 61-83.
- [207] P.S. Nayak, B. Singh, Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR, *Bulletin of Materials Science*, 30 (2007) 235-238.
- [208] M. Thiry, Les kaolinites des Argiles de Provins: géologie et cristallinité, *Bull Minér*, 105 (1982) 521-526.
- [209] I.M. Pepperberg, Cognitive and communicative capacities of grey parrots — implications for the enrichment of many species, *Anim. Welf.*, 13 (2004) S203-S208.
- [210] Y.M. Liew, H. Kamarudin, A.M. Al Bakri, M. Luqman, I.K. Nizar, C.M. Ruzaidi, C.Y. Heah, Processing and characterization of calcined kaolin cement powder, *Construction and Building Materials*, 30 (2012) 794-802.
- [211] R. Hamzaoui, F. Muslim, S. Guessasma, A. Bennabi, J. Guillin, Structural and thermal behavior of proclay kaolinite using high energy ball milling process, *Powder Technology*, 271 (2015) 228-237.
- [212] P. Duxson, The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers, University of Melbourne, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, 2006.
- [213] P. Djomgoue, D. Njopwouo, FT-IR spectroscopy applied for surface clays characterization, *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 3 (2013) 275.
- [214] T. Al-Ani, O. Sarapää, M.J. Lehtinen, Mineralogical and chemical study of some kaolin samples from the Kahdeksaisiensuo and Hyvääjärvi occurrences, Virtasalmi, SE Finland. Geological Survey of Finland, Geological Survey of Finland, Report M, 19 (2006) 19.
- [215] P. Sengupta, P.C. Saikia, P.C. Borthakur, SEM-EDX characterization of an iron-rich kaolinite clay, (2008).
- [216] M.L. Mignoni, D.I. Petkowicz, N.R.F. Machado, S.B. Pergher, Synthesis of mordenite using kaolin as Si and Al source, *Applied Clay Science*, 41 (2008) 99-104.
- [217] A.S. Kovo, Development of Zeolites and Zeolite Membranes from Ahoko Nigerian Kaolin, (2011).
- [218] M. Tschapek, L. Tcheichvili, C. Wasowski, The point of zero charge (pzc) of kaolinite and SiO₂ + Al₂O₃ mixtures, *Clay Minerals*, 10 (1974) 219-229.
- [219] U. Kuila, M. Prasad, Specific surface area and pore-size distribution in clays and shales, *Geophysical Prospecting*, 61 (2013) 341-362.

- [220] B. Sabir, S. Wild, J. Bai, Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review, *Cement and concrete composites*, 23 (2001) 441-454.
- [221] É. Makó, R.L. Frost, J. Kristóf, E. Horváth, The effect of quartz content on the mechanochemical activation of kaolinite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 244 (2001) 359-364.
- [222] M. Murat, A. Amokrane, J. Bastide, L. Montanaro, Synthesis of zeolites from thermally activated kaolinite. Some observations on nucleation and growth, *Clay Minerals*, 27 (1992) 119-130.
- [223] H.E. Kissinger, Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, *Journal of research of the National Bureau of Standards*, 57 (1956) 217-221.
- [224] H. Wang, H. Li, F. Yan, Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 268 (2005) 1-6.
- [225] J.C. Holzhaider, M.D. Sibley, A.H. Taylor, P.J. Singh, R.D. Gray, G.R. Hunt, The social structure of New Caledonian crows, *Anim. Behav.*, 81 (2011) 83-92.
- [226] A. Shvarzman, K. Kovler, G. Grader, G. Shter, The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite, *Cement and Concrete Research*, 33 (2003) 405-416.
- [227] M. Arikan, K. Sobolev, T. Ertün, A. Yeğınobalı, P. Turker, Properties of blended cements with thermally activated kaolin, *Construction and Building Materials*, 23 (2009) 62-70.
- [228] M. Glid, I. Sobrados, H.B. Rhaïem, J. Sanz, A.B.H. Amara, Alkaline activation of metakaolinite-silica mixtures: Role of dissolved silica concentration on the formation of geopolymers, *Ceramics International*, 43 (2017) 12641-12650.
- [229] W. Bo, M. Hongzhu, Factors affecting the synthesis of micro-sized NaY zeolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 25 (1998) 131-136.
- [230] H. Ghobarkar, O. Schäfer, Hydrothermal synthesis of laumontite, a zeolite, *Microporous and mesoporous materials*, 23 (1998) 55-60.
- [231] S. Rashchenko, Y.V. Seryotkin, V. Bakakin, Hydration of Ca, Na, K-laumontite, *Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов-2011: Материалы XVII международного совещания (Санкт-Петербург, 20-24 июня 2011 г.)*, (2011).
- [232] С. Ращенко, Ю. Серёткин, В. Бакакин, Гидратация Ca, Na, K-ломонтита под давлением: роль ионов K, (2014).
- [233] P. Gupta, W.A. Khanday, S.A. Majid, V. Kushwa, S. Tomar, R. Tomar, Study of sorption of metal oxoanions from waste water on surfactant modified analog of laumontite, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1 (2013) 510-515.

- [234] H. Katsuki, S. Furuta, S. Komarneni, Microwave versus conventional-hydrothermal synthesis of NaY zeolite, *Journal of Porous Materials*, 8 (2001) 5-12.
- [235] D. Ginter, A. Bell, C. Radke, The effects of gel aging on the synthesis of NaY zeolite from colloidal silica, *Zeolites*, 12 (1992) 742-749.
- [236] H. Liu, H. Zhao, X. Gao, J. Ma, A novel FCC catalyst synthesized via in situ overgrowth of NaY zeolite on kaolin microspheres for maximizing propylene yield, *Catalysis today*, 125 (2007) 163-168.
- [237] H. Kita, K. Fuchida, T. Horita, H. Asamura, K. Okamoto, Preparation of Faujasite membranes and their permeation properties, *Separation and purification technology*, 25 (2001) 261-268.
- [238] R. Beaumont, D. Barthomeuf, X, Y, aluminum-deficient and ultrastable faujasite-type zeolites: I. Acidic and structural properties, *Journal of Catalysis*, 26 (1972) 218-225.
- [239] U. Lohse, E. Löffler, M. Hunger, J. Stöckner, V. Patzelova, Hydroxyl groups of the non-framework aluminium species in dealuminated Y zeolites, *Zeolites*, 7 (1987) 11-13.
- [240] K. Sato, Y. Nishimura, N. Matsubayashi, M. Imamura, H. Shimada, Structural changes of Y zeolites during ion exchange treatment: effects of Si/Al ratio of the starting NaY, *Microporous and mesoporous materials*, 59 (2003) 133-146.
- [241] X. Zhang, D. Liu, D. Xu, S. Asahina, K.A. Cychosz, K.V. Agrawal, Y. Al Wahedi, A. Bhan, S. Al Hashimi, O. Terasaki, Synthesis of self-pillared zeolite nanosheets by repetitive branching, *Science*, 336 (2012) 1684-1687.
- [242] X. Liu, Z. Yan, H. Wang, Y. Luo, In situ synthesis of NaY zeolite with coal-based kaolin, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 12 (2003) 63-70.
- [243] Y. Huang, K. Wang, D. Dong, D. Li, M.R. Hill, A.J. Hill, H. Wang, Synthesis of hierarchical porous zeolite NaY particles with controllable particle sizes, *Microporous and Mesoporous Materials*, 127 (2010) 167-175.
- [244] G.T. Palomino, S. Bordiga, A. Zecchina, G. Marra, C. Lamberti, XRD, XAS, and IR characterization of copper-exchanged Y zeolite, *The Journal of Physical Chemistry B*, 104 (2000) 8641-8651.
- [245] D. Bousquet, F.-X. Coudert, A. Boutin, Free energy landscapes for the thermodynamic understanding of adsorption-induced deformations and structural transitions in porous materials, *The Journal of chemical physics*, 137 (2012) 044118.
- [246] V. Manirethan, K. Raval, R. Rajan, H. Thaira, R.M. Balakrishnan, Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of heavy metals from aqueous solution by melanin nanopigment obtained from marine source: *Pseudomonas stutzeri*, *Journal of environmental management*, 214 (2018) 315-324.

- [247] C.-H. Wu, C.-Y. Kuo, S.-S. Guan, Adsorption of heavy metals from aqueous solutions by waste coffee residues: kinetics, equilibrium, and thermodynamics, *Desalination and Water Treatment*, 57 (2016) 5056-5064.
- [248] A.M. Joglekar, A.T. May, E. Graf, I. Saguy, Product excellence through experimental design, *Food product and development: From concept to the marketplace*, 211 (1987).
- [249] P. Qiu, M. Cui, K. Kang, B. Park, Y. Son, E. Khim, M. Jang, J. Khim, Application of Box-Behnken design with response surface methodology for modeling and optimizing ultrasonic oxidation of arsenite with H₂O₂, *Open Chemistry*, 12 (2014) 164-172.
- [250] Z. Zhang, H. Zheng, Optimization for decolorization of azo dye acid green 20 by ultrasound and H₂O₂ using response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials*, 172 (2009) 1388-1393.
- [251] H. Tounsadi, A. Khalidi, M. Abdennouri, N. Barka, Activated carbon from *Diplotaxis Harra* biomass: Optimization of preparation conditions and heavy metal removal, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 59 (2016) 348-358.
- [252] A. Volk, C.J. Kähler, Density model for aqueous glycerol solutions, *Experiments in Fluids*, 59 (2018) 1-4.
- [253] J. Encinar, N. Sánchez, G. Martínez, L. García, Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content, *Bioresource Technology*, 102 (2011) 10907-10914.
- [254] C. Kassargy, S. Awad, G. Burnens, G. Upreti, K. Kahine, M. Tazerout, Study of the effects of regeneration of USY zeolite on the catalytic cracking of polyethylene, *Applied Catalysis B: Environmental*, 244 (2019) 704-708.
- [255] E. Berrich-Betouche, A. Dhahak, A. Touati, F. Aloui, Fuel Production From Plastic Wastes Pyrolysis, in: *ASME 2017 Fluids Engineering Division Summer Meeting*, American Society of Mechanical Engineers Digital Collection, 2017.
- [256] Y. Chai, M. Wang, N. Gao, Y. Duan, J. Li, Experimental Study on Pyrolysis/Gasification of Biomass and Plastics for H₂ Production under New Dual-support Catalyst, *Chemical Engineering Journal*, (2020) 125260.
- [257] Y.-H. Seo, K.-H. Lee, D.-H. Shin, Investigation of catalytic degradation of high-density polyethylene by hydrocarbon group type analysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70 (2003) 383-398.
- [258] P. Djinović, T. Tomše, J. Grdadolnik, Š. Božič, B. Erjavec, M. Zabilskiy, A. Pintar, Natural aluminosilicates for catalytic depolymerization of polyethylene to produce liquid fuel-grade hydrocarbons and low olefins, *Catalysis Today*, 258 (2015) 648-659.

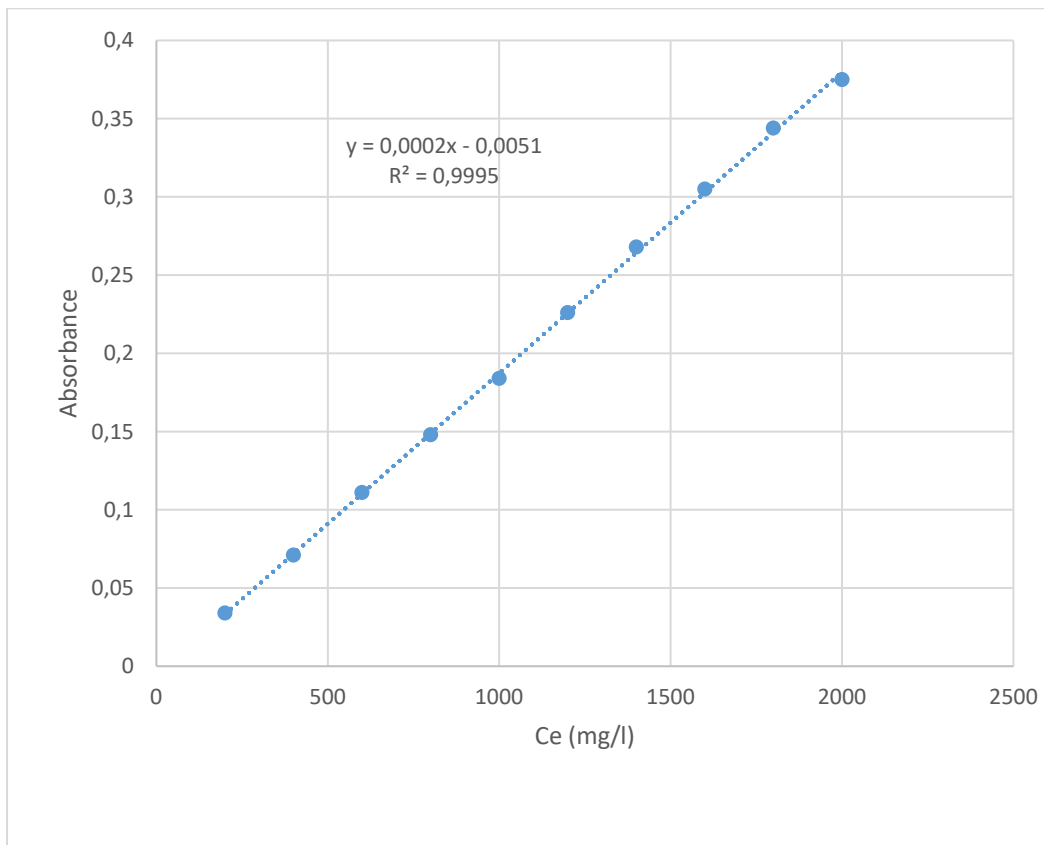
- [259] A. Marcilla, M. Beltrán, R. Navarro, Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene over HZSM5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 86 (2009) 78-86.
- [260] M.M. Htay, M.M. Oo, Preparation of Zeolite Y catalyst for petroleum cracking, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 48 (2008) 114-120.

ANNEXES

Annexe 1 : Point de charge nulle

pHi	Y	L,A	Met-Dea	Met-Akil	Akil
	ΔpH				
2	0,1	0,3	0,4	1,4	3,7
4	1,4	1,9	2,3	1,6	-0,4
6	-0,5	0,1	-1,3	-3,8	-2
8	-1,4	-1,5	-2,1	-3,1	-3,5
10	-2,5	-3,5	-3,2	-3,9	-4,1
12	-4	-3	-5,3	-3	-3,7

Annexe 2 : Adsorption des ions cuivre



Courbe d'étalonnage

- Influence du temps de contact

temps (min)	Y	L,A	Met-Dea	Met-Akil	Kao
	Qt (mg/g)				
0	0	0	0	0	0
5	183,8	92	76	30	24
10	171,8	102	50	24	28
15	173,8	108	44	24,3	24
20	175,5	115	44	24,4	24,2
25	175,6	116	42	24	24
30	175,5	117,5	42	25	25
35	175	118	40	23,7	26
45	177,8	118,5	40	23,9	24
50	177,4	118	42	23	23,5
55	177,6	118,4	40	23,4	23,8
60	177,4	118,6	40	23,5	24

- Influence du pH

pHi	Met-Dea	Met-Kao	Kao	L,A	Y
	Qt (mg/g)				
3	66	43	35	82	179,8
3,3	56	38	30	106	191,8
3,5	52	30	25	122	193,8
3,7	50	25	20	126	171,5
4	46	24	23	118	169,8
4,3	44	23,8	23,1	96	151,8
4,5	43	23,5	23,01	90	141,8

- Influence de la masse initiale

mi (g)	Kao	Met-Kao	L,A	Met-Dea	Y
	Qt (mg/g)				
0,05	38	36	110	66	183,8
0,1	25	17	50,22	62	90,9
0,15	14,66	12	73	57	63,26
0,2	10,5	7,2	61,2	50	39,16
0,3	10,3	6,33	57	2	33,3
0,35	10,1	5,14	53	22	29,4

- Influence de la concentration initiale

Ci (mg/l)	Y	L,A	Met-Kao	Kao	Met-Dea
	Qe (mg/g)				
500	130,8	32	4	28	80,8
600	160,8	45,71	34	48	162,8
800	171,6	70	80	74	172,8
1000	185,7	96	90	78	176,8
1200	197,3	103	100	70	182,8
1400	205,4	110	105	76	178,8
1600	217,8	111			186,8
1800	230,6				190,8
2000					192,8

- Influence de la température initiale

		Température (°K)				
		298	308	318	328	338
NaY	Ca	402,25	425	437	455	365
	ce	197,75	175	162,5	145	135
	Qe	160,9	170	175	182	186
L,A	Ca	114,27	120	125	147,25	164
	ce	485,72	480	475	452,75	436
	Qe	45,71	48	50	58,9	65,6
Met-Dea	Ca	407	425	440	450	459
	ce	193	175	160	150	141
	Qe	162,8	170	176	180	183,5
Met-Akil	Ca	85,25	92,5	100	105	125
	ce	514,75	507,5	500	495	475
	Qe	34,1	37	40	42	50
Akil	Ca	85	95	102	102,5	105
	ce	515	505	498	497,5	495
	Qe	34	38	40,8	41	42

1- Transestérification de l'huile végétale : Détermination de la masse du méthanol nécessaire pour la réaction de transestérification à partir de 40g d'huile de rejet

➤ Composition de l'huile de rejet :
Elle est obtenue à base d'huile de palme raffinée dont la composition est la suivante :

Composants	Pourcentages	Formules brutes	Masses molaires (g/mol)
Acide myristique	0,1%	C ₁₄ H ₄₈ O ₂	228
Acide palmitique	9,5%	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256
Acide palmitoléique	0,1%	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254
Acide stéarique	2,2%	C ₁₈ H ₃₅ O ₂	281
Acide oléique	44,8%	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282
Acide linoléique	32%	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280
Acide arachidique	1,4%	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312
Acide béhénique	2,8%	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340
Acide lignocérique	0,9%	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	368
Acide érucastique	1,3%	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310
Autres	4,9%		

➤ Calcul de la masse molaire de l'huile :
La masse molaire du MHV est déterminé en additionnant les masses molaires de chaque constituant pris séparément en fonction de leurs pourcentages respectifs dans le mélange.

Soit $M_{(h)}$ la masse molaire de l'huile

On a :

$$M'_{(t)} = \frac{0,1}{100} \times 228 + \frac{9,5}{100} \times 256 + \frac{0,1}{100} \times 254 + \frac{2,2}{100} \times 281 + \frac{44,8}{100} \times 282 + \frac{32}{100} \times 280 + \frac{1,4}{100} \times 312 + \frac{2,8}{100} \times 340 + \frac{0,9}{100} \times 368 + \frac{1,3}{100} \times 310$$

$M'_{(t)} = 268,15 \text{ g/mol}$: Elle représente la masse molaire d'une glycérade, or notre huile est un triglycérade, d'où :

$$M_{(t)} = 3M'_{(t)} + M_{\text{glr}} - 3M_{\text{eau}} \leftrightarrow M_{(t)} = 3 \times 268,15 + 92 - 3 \times 18$$

D'où $M_{(t)} = 842,45 \text{ g/mol}$

➤ Calcul de la masse de méthanol nécessaire

➤ Pour le rapport molaire 14/1

Soit $m_{(h)}$ la masse de l'huile.

$$\text{On a : } \frac{m_{(h)} - m_{\text{méthanol}}}{M_{(h)} - 14M_{\text{méthanol}}} \leftrightarrow m_{\text{méthanol}} = \frac{14m_{(h)}M_{\text{méthanol}}}{M_{(t)}}$$

$$\leftrightarrow m_{\text{éthanol}} = \frac{14 \times 40 \times 32}{842,45}$$

D'où : **$m_{\text{méthanol}} = 21,27\text{g}$**

➤ **Pour le rapport molaire 16/1**

Soit $m_{(h)}$ la masse de l'huile.

$$\text{On a : } \frac{m_{(h)} - m_{\text{méthanol}}}{M_{(h)} - 16M_{\text{méthanol}}} \leftrightarrow m_{\text{méthanol}} = \frac{16m_{(h)}M_{\text{méthanol}}}{M_{(t)}}$$

$$\leftrightarrow m_{\text{éthanol}} = \frac{16 \times 40 \times 32}{842,45}$$

D'où : **$m_{\text{méthanol}} = 24,31\text{g}$**

➤ **Pour le rapport molaire 18/1**

Soit $m_{(h)}$ la masse de l'huile.

$$\text{On a : } \frac{m_{(h)} - m_{\text{méthanol}}}{M_{(h)} - 18M_{\text{méthanol}}} \leftrightarrow m_{\text{méthanol}} = \frac{18m_{(h)}M_{\text{méthanol}}}{M_{(t)}}$$

$$\leftrightarrow m_{\text{éthanol}} = \frac{18 \times 40 \times 32}{842,45}$$

D'où : **$m_{\text{méthanol}} = 27,35\text{g}$**

➤ **Pour le rapport molaire du modèle optimisé : c'est le même que 16/1**

Annexe 3 : Vue des échantillons de biodiesel obtenus



Annexe 2 : Déterminations de l'indice d'acide (IA) :

Après avoir noté avec précision les volumes obtenus IA est donné par la (Aboïna, G, 2009) relation (2.3). Cas du Bios

$$IA_{bios} = \frac{56,1 \times 0,3 \times 0,1}{1}$$

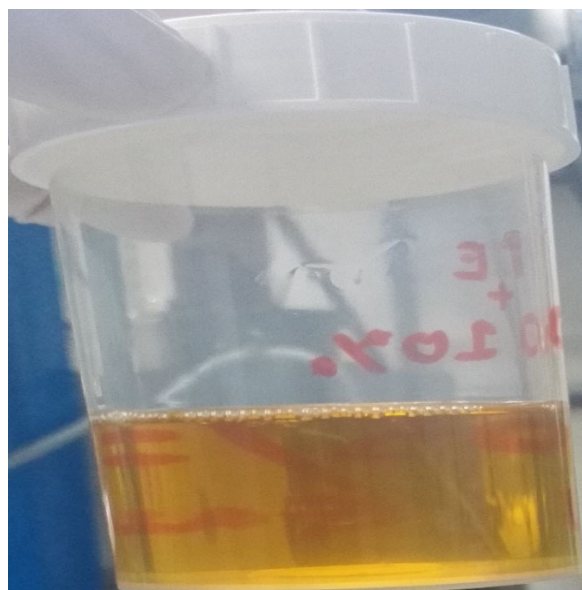
$$IA_{Bios} = 1,683 \text{ mgKOH/g}$$

Il en est de même pour les autres échantillons de biodiesel.

Appendix 2: Images of Pyrolysis Products

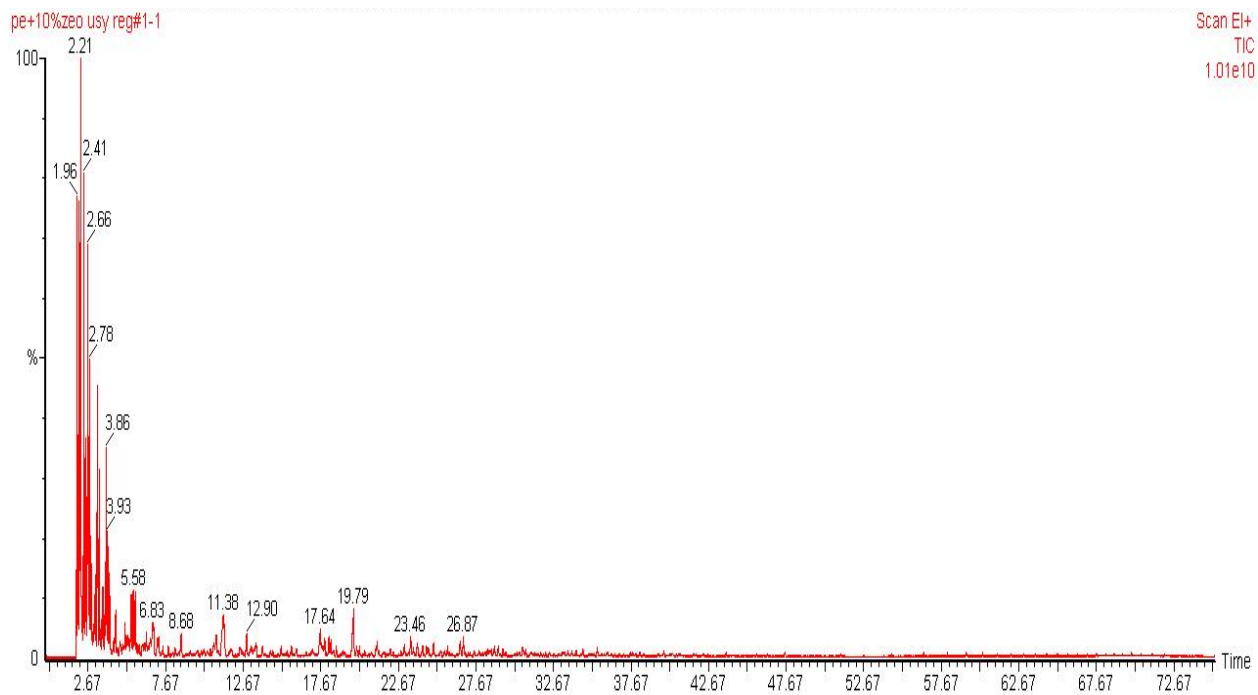


(A.) Without Catalyst – pure wax



(B.) Pure liquid Oil from Zeo-NaY Catalyst

Appendix 3: GC/MS Spectra



LISTE DES PUBLICATIONS

Ce travail de thèse a déjà fait l'objet de deux publications dont l'une dans un journal à impact factor 3.5 et l'autre dans un journal à impact factor 7.5.

1. Kentsa, E., Abi, C. F., Ngomo, H. M., Ndi, J. N., Awad, S., & Ketcha Mbadcam, J. (2020). Characterization of Akilbenza clay from Cameroon and its performance for the removal of copper (II) ions from aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 36487-36497.
2. Ernest Kentsa, Horace Manga Ngomo, Charles Fon Abi, Julius Sami Ndi , Sary Awad, Divine Dingka, Joseph Ketcha Mbadcam(2019). Synthesis And Characterization Of Zeolite Y From Akilbenza Clay: Effect Of Crystallization Time. *Global Journal of Pure and Applied Chemistry Research* Vol.8, No.1, pp.1-22,.



Characterization of Akilbenza clay from Cameroon and its performance for the removal of copper(II) ions from aqueous solution

Ernest Kentsa¹ · Charles Fon Abi² · Horace Manga Ngomo¹  · Julius Nsami Ndi^{1,2,3} · Sary Awad³ · Joseph Ketcha Mbadcam¹

Received: 13 June 2019 / Accepted: 28 May 2020
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2020

Abstract

Akilbenza clay (Akil) was characterized by XRD, FT-TIR, XRF, EDX, SEM, and N₂ gas adsorption. The adsorption performance for Cu(II) ions by this clay was also studied. Akil is composed mainly of kaolinite with mica illite and quartz as minor minerals. The ATR-FTIR analysis shows Si-O-Al, Si-O, Al-O, Si-OH, and Al-OH as the main functional groups. SEM indicates that the clay particles are irregular in shape and size by supported BJH. Akil has a specific surface area of 45.62 m²/g with the presence of both mesopores and micropores. The average pore diameter is 19.4196 nm. XRF and EDX reveal that the clay is mainly composed of silica, aluminum, and iron with a Si/Al ratio of 1.41. For the adsorption performance of Cu(II) ions, a maximum quantity of 76 mg/g was recorded. Freundlich isotherm models best describe the adsorption processes at equilibrium. Kinetic studies revealed that the adsorption process was well explained with pseudo-second-order kinetic model. The value of the mean energy of adsorption from Temkin isotherm and the values from Elovich kinetic model suggest that the adsorption of Copper(II) ions on Akil is a combination between ion exchange and electrostatic attraction. The results obtained can be introduced into the database of knowledge on clay minerals with emphasis on their use for the removal of Cu(II) ions.

Keywords Adsorption · Chemisorption · Akilbenza clay · Cu(II) ions · Kaolinite

Introduction

Nowadays, natural clay minerals have been the subject of many research studies because of their wide industrial applications. This is justified by their natural abundance in most continents of the world and at low cost, their high sorption properties and potential for ion exchange (Eloussaief et al. 2011). There are many types of clay material such as montmorillonite, kaolinite, smectite, serpentite, vermiculite,

and sepiolite (Dordio et al. 2017). These clays are produced by the decomposition of rock minerals (Zhou et al. 2018). The type of clay obtained depends on the mineral composition of the rock and the soil (Jordanova et al. 2003). Therefore, any survey of clay deposits and determination of clay properties is specific to that clay deposit. Hence, the valorization of clay from any area for industrial applications often requires knowledge of its chemical and mineral composition.

Cameroon, a country in Central Africa, is endowed with a lot of clay deposits due to its geographical location and the variability of its basement rocks (Njoya et al. 2006). Many studies have been carried out on clays from different regions in Cameroon (Njoya et al. 2006; Woumfo et al. 2010; Mache et al. 2013; Nzeugang et al. 2013; Kamseu et al. 2007; Pialy et al. 2008; Fadil-Djenabou et al. 2015; Tsozué et al. 2017; Ngon et al. 2012). Most of these works studied the genesis of the formation of a particular mineral in the clay deposits. However, a few studies based on the mineralogical and chemical characterization have been carried out, in particular the clay deposit from Akilbenza, a locality in the Eastern Region of Cameroon. Due to their interesting physicochemical

Responsible editor: Tito Roberto Cadaval Jr

✉ Horace Manga Ngomo
Ngomo43@Yahoo.Co.Uk

¹ Laboratory of Applied Physical and Chemistry Laboratory, Faculty of Science, University of Yaoundé 1, P.O. Box 812, Yaoundé, Cameroon

² Department of Chemistry, Higher Teacher Training College, University of Yaoundé 1, P. O. Box 47, Yaoundé, Cameroon

³ GEPEA, UMR 6144, DSEE, IMT-Atlantique, 44307 Nantes, France

properties (lamellar structure and surface properties), this clay mineral has a great potential to remove organic and inorganic pollutants such as heavy metals.

Heavy metals are commonly found in aqueous waste of many industries such as paint, pigment, battery, and metal processing industries. Some heavy metals are known to be highly toxic at very low concentration in water. When effluents containing heavy metals are discharged to the environment without treatment, they are known to pollute soils, water bodies, aquatic, and biotic life (Georgiev et al. 2009, Ketcha Mbadcam et al. 2011). Generally, different methods, including precipitation, coagulation, sorption, and filtration models are employed today for the removal of heavy metal ions from aqueous solution. The choice of any method depends on the type and concentrations of both the adsorbate and adsorbent material employed, as well as their costs (Ketcha Mbadcam et al. 2011; Mahaninia and Wilson 2016).

One of the most powerful treatment processes for the removal of heavy metal ions from aqueous solutions at a low cost is adsorption (Kołodziejka et al. 2017). Activated carbon is the most popular adsorbent and has been used with great success for adsorption (Sharifpour et al. 2018). But, commercial activated carbon is expensive.

A large number of low cost adsorbents have been used for heavy metal ion removal. Natural materials such as clays have been used for their potential as adsorbents for heavy metal removal from aqueous solutions and are ranked as the cheapest (Burakov et al. 2018).

The present report presents the results of the characterization of the clay from Akilbenza (Cameroon); it equally also explains how this material can effectively be used for the remediation of pollutant in the environment, notably the removal of Copper(II) ions (Cu^{2+}) from aqueous solution.

Materials and methods

Geographical localization of the clay deposit

The clay material was collected from the Akilbenza village, Nguemendouka subdivision, Haut-Nyong division, East Region, Cameroon. The geographical coordinates of the clay deposit is $12^{\circ} 55'42.71''$ E and $4^{\circ} 20'13.454''$ N. Figure 1 shows the geographical map of the site where the clay was collected.

Sampling and preparation

The clay material was collected at 2 m below the ground. It was then washed with distilled water to remove impurities like organic matter and other particles. Clay particles with sizes less than $2 \mu\text{m}$ were obtained using Stock's method and sun-dried (Hajjaji et al. 2001). The dried clays were ground,

sieved, and stored in an oven at 110°C for further experiments and analysis. No other chemical or physical treatment was applied prior to this.

Characterization of the clay

X-ray diffraction

Powder X-ray diffraction analysis was carried out on a powder sample. The X-ray diffraction (XRD) patterns were monitored by X-ray diffraction ex situ using the apparatus Siemens D-5000. It is focused by a Ge crystal primary monochromator of which Ni-filtered $\text{Cu K}\alpha 1$ radiation, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, with $\theta/2\theta$ diffraction instrument operating in reflection geometry, and the tube of copper is run at 40 mA and 40 kV.

The data was collected at a 2θ angle in the range $5\text{--}60^{\circ}$, with a scanning step of $0.02^{\circ}/\text{s}$. The clay was crushed using an agate mortar and pestle, ground to powder ($\leq 5 \mu\text{m}$) and mounted on an aluminum plate sample holder of volume of 0.1 cm^3 . The crystalline patterns were compared with the standard line patterns from the powder diffraction file database supplied by the International Centre for Diffraction Data (ICDD) (McConville 2001; Al-Harahsheh et al. 2009).

Fourier transform infrared

The Fourier transform infrared (FTIR) spectra of the clay material was recorded in the range $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ using a Mattson Genesis II FTIR spectrometer in transmission mode, used in conjunction with a diamond attenuated total reflectance (ATR) accessory. Powdered samples were sieved to give a particle size $\leq 5 \mu\text{m}$ and then placed onto the diamond ATR crystal surface for analysis.

Scanning electron microscope and EDX

The morphology of the clay material was investigated by SEM on a JEOL JSM 7600F, JEOL JSM 5800LV scanning electron microscope equipped with a SDD SAMX energy dispersion spectrometer and JEOL (hybrid of two microscopes), under the following analytical conditions: EHT = 20.00 kV, signal A = SE1, WD = 4.0 mm. The samples were prepared by spray drying the clay material mounted onto aluminum stubs using double-sided adhesive carbon disks and sputter-coated with gold to reduce static charges and then observed under a scanning electron microscope.

For EDX analysis, the samples were prepared in a similar manner to those of the SEM. However, to avoid errors in the aluminum content, a carbon sample holder was used instead of aluminum stud and the samples were not gold-coated.

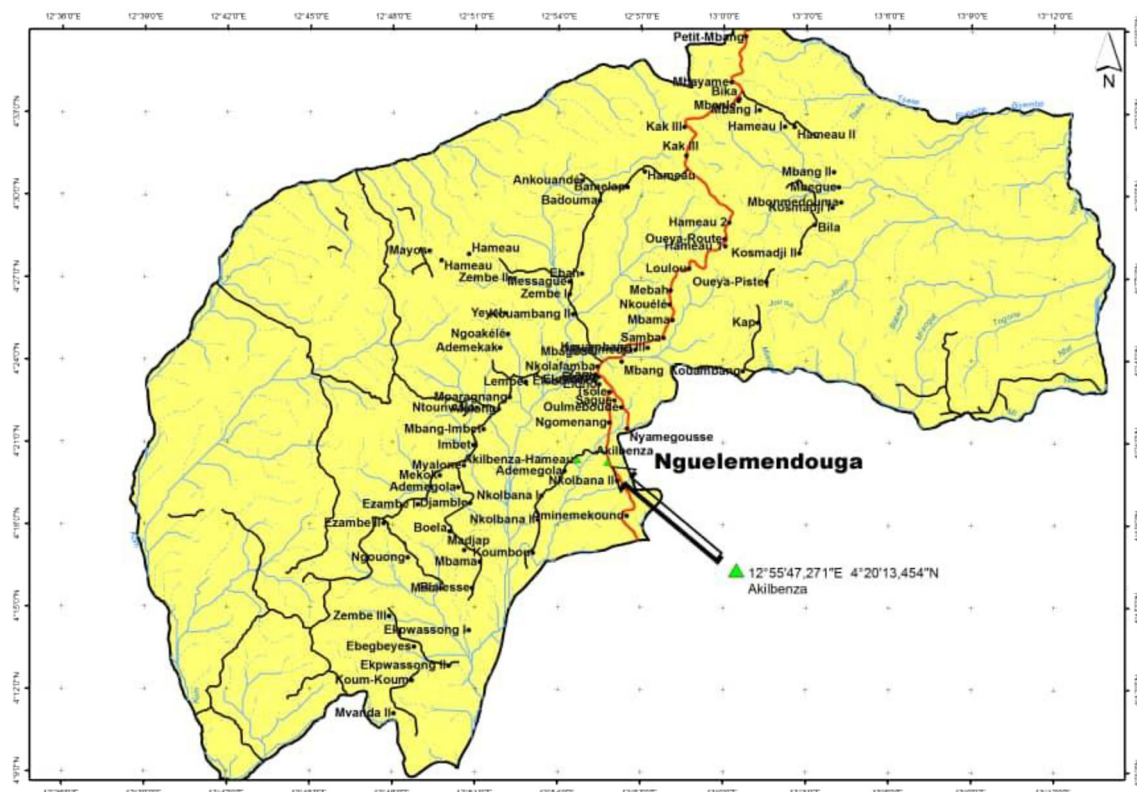


Fig. 1 Map of Nguemendouka subdivision showing the location of Akilbenza village in the East region of Cameroon

X-ray fluorescence

The chemical composition of the Akilbenza clay was determined with a “SHIMADZU” X-ray fluorescence (XRF) analyzer fitted with an EDX 800 HS X-ray tube, a gas scintillation detector, and a PR-10 anode. The surface area and the porosity of the clay sample were determined by the sorption of nitrogen gas using AZAP 2000 BET analyzer. For this purpose, a mass of 0.5 g of the clay was degassed for 1 day to dehydrate the sample and to remove impurities, followed by nitrogen sorption for 24 h.

Adsorption experiments

All adsorption experiments were carried out on a thermostat shaker at 100 rpm using a 250-mL flask. A series of adsorption experiments were carried out under different operating conditions related to contact time, initial pH, initial weight of adsorbent, and initial concentration of Cu(II) ions in solution. After adsorption and filtration (using a filter paper Wattman No. 1.), the residual concentration of Cu(II) ions was determined by UV-Vis spectrophotometry at a wave length of 810 nm which corresponds to the maximum absorbance for Cu(II) ions.

Kinetic and adsorption isotherm models

The kinetic and equilibrium processes controlling the adsorption behavior of Cu(II) ions on the clay was studied using nonlinear kinetic and equilibrium modeling.

Equilibrium adsorption models are used to study the type of interaction between the solute and the adsorbent. In this study, the nonlinear isotherm models including Langmuir, Freundlich, Temkin, and Redlich-Petersen were employed.

Langmuir isotherm model The Langmuir isotherm model reveals that the active sites of the adsorbent are homogeneous and there is a formation of a single layer of adsorbate on the adsorbent. The adsorption process here is chemisorption. The Langmuir isotherm model is expressed by the equation below (Azizian et al. 2018).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{1}$$

where C_e is the equilibrium concentration (mg/L), q_e is the quantity of metal ion adsorbed at equilibrium (mg/g), q_m is the quantity adsorbed for a complete monolayer coverage, and K_L is the Langmuir constant and is related to the affinity of the binding sites and the energy of adsorption in L/mg. The

separation factor $R_l = \frac{1}{1+k_1C_0}$ is used as an indicator to know whether the adsorption of a pollutant by an adsorbent is favorable ($0 < R_l < 1$), unfavorable ($R_l > 1$), linear adsorption ($R_l = 0$), or a reversible adsorption ($R_l = 1$). C_0 is the initial concentration of the pollutant.

Freundlich isotherm model This model demonstrates the fact that adsorption occur with the formation of more than one layer due to the heterogeneous nature of the active sites on the adsorbent. The adsorption may be a physisorption or chemisorption. The Freundlich isotherm model is given in the equation below (Ayawei et al. 2017a, b).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{2}$$

where q_e is the amount of adsorbate uptake at equilibrium, C_e (mg/L) is the adsorbate concentration at equilibrium, K_F (mg/g)/(mg/L)ⁿ is the Freundlich intensity parameter, which indicates the magnitude of the adsorption driving force on the surface of the adsorbent. The expression n is the Freundlich constant which is a factor of the heterogeneity of the surface of the adsorbent. It also indicates whether the adsorption is favorable $1/n < 1$ or unfavorable $1/n > 1$.

Redlich-Petersen isotherm model The Redlich-Petersen isotherm model is a combination of the Langmuir and Freundlich isotherm model. It is expressed by the equation below (Daneshvar et al. 2017).

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + A_{RP} C_e^g} \tag{3}$$

where K_{RP} (L/g) and A_{RP} (mg/L)^{-g} are the Redlich-Petersen constants and g (dimensionless) is the exponent with a chosen value between 0 and 1.

Temkin isotherm model The Temkin isotherm model is used to study the variation of the adsorption energy. This model assumes that the heat of adsorption changes linearly with the rate of the coverage. Similar to the Freundlich equation, the Temkin isotherm takes into account the heterogeneity of the active sites present on the surface of the adsorbent. The mathematics equation of this model is expressed as (Araújo et al. 2018):

$$q_e = B \ln A C_e \tag{4}$$

where ΔQ (J) is the heat of adsorption, q_e the quantity adsorbed at the equilibrium, T (K) is the absolute temperature, R (8.3143 J/mol) is the universal gas constant. $B = (\frac{RT}{\Delta Q})$ indicates the adsorption potential of the adsorbent, and A (L/mg) is the equilibrium binding constant.

Kinetic models

Kinetic model describe the relationship between particle uptake and the adsorption time. The kinetic models used in this study are pseudo-first-order model, the pseudo-second-order model, the Elovich model, and the intra-particle diffusion models.

Pseudo-first-order model The pseudo-first-order kinetic model is based on the fact that the adsorption rate is proportional to the number of available sites and it is given in Eq. 5 (Rodrigues and Silva 2016).

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_c t}) \tag{5}$$

where q_t is the quantity uptake at time t (min) and k_c (1/min) is the rate constant of the pseudo-first-order kinetic model.

Pseudo-second-order model This model is based on the assumption that rate of adsorption is proportional to the number of unoccupied sites. It is express by Eq. 6 (Ho 2006).

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 t} \tag{6}$$

where k_2 (g/mg min) is the rate constant.

Elovich model The Elovich model is usually used to calculate the rate constants for adsorption and desorption. These constants are related to the extent of surface coverage and activation energy for chemisorption. When the difference between α and β is high, the adsorption is considered a chemisorption process. This kinetic model is expressed as follows (Jang et al. 2018):

$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$ (7) where α (mg/(g min)) and β (g/mg) are the rate constant for adsorption and desorption, respectively.

Intra-particle diffusion models The intra-particle diffusion model is used to examine the effect of diffusion of particles during the adsorption. It is mathematically expressed as follows (Doke and Khan 2017):

$$q_t = k_p \sqrt{t} + C \tag{8}$$

where k_p is the diffusion constant

Validity of the isotherm and the kinetic models

The validity of the isotherm and kinetic models is expressed by the smallest value for the residual root mean square error (SE) which is the best fit of the data, the

coefficients of correlation R^2 and R_1^2 for isotherm and kinetic models, respectively. An SE value close to zero and the coefficients of correlation values close to unity indicate a good fit and similarity between the theoretical model and the experimental data, respectively (Hossain et al. 2013; Chen 2015). The equations for calculating R^2 , SE, and R_1^2 are given below.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{n=1}^n [q_{e.exp.n} - q_{e.model.n}]^2}{\sum_{n=1}^n (q_{e.exp.n} - \bar{q}_{e.exp.n})^2} \tag{9}$$

$$SE = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{n=1}^n [q_{e.exp.n} - q_{e.model.n}]^2} \tag{10}$$

$$R_1^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (q_{t.exp.N} - q_{t.model.N})^2}{\sum_{i=1}^N (q_{t.exp.N} - \bar{q}_{t.exp.N})^2} \tag{12}$$

where $q_{e.exp.n}$ is the equilibrium adsorption capacity from the batch experiments, q_e model is the prediction from the isotherm model corresponding to C_e , and n is the number of observations.

Results and discussion

Characterization of the clay

X-ray diffraction

From the XRD pattern of the clay (Fig. 2), it is found that the material is mainly composed of kaolinite (K), (JCPDS card No 06-0221) as indicated by the peaks at $2\theta = 12.6, 20.1, 21,$

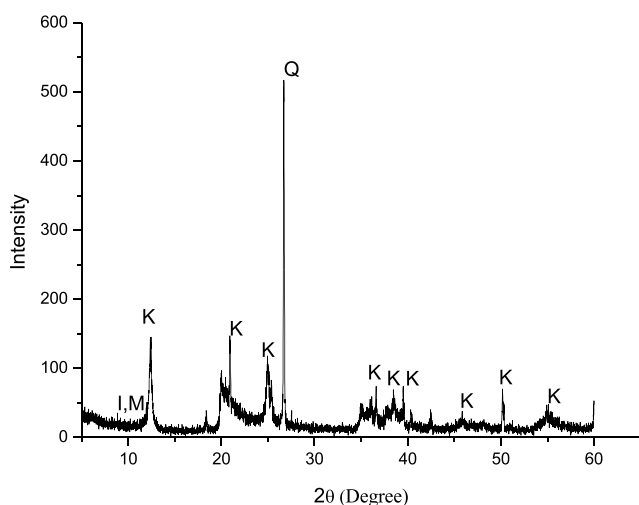


Fig. 2 XRD spectra of the Akilbenza clay

24.9, 35, 36.5, 38.5, 39.6, 46, 50.4, 55 (Jiang et al. 2009, 2010; Sari et al. 2007; Panda et al. 2010). The peak at $2\theta = 26.7$ indicates the presence of quartz (Q), (JCPDS card no. 5-0490). The low intensity peak at $2\theta = 6.86$ indicates the presence of illite (I), and mica (M) (JCPDS card no. 26-0911). Hence, Akilbenza clay is found to be richer in kaolinite which is 1:1 consisting of one tetrahedral sheet and one octahedral sheet.

X-ray fluorescence

From the chemical analysis of the clay by XRF, the clay material is mainly composed of silica (49.8 %), aluminum (35.4%), titanium (1.1.0%), iron (2.1%), and potassium (1.0 %), whereas the lost ignition is 8.01%. The rest are in traces (> 1). The Si/Al ratio of 1.41 is higher than the ratio of that of standard kaolinite clay (Quintelas et al. 2009). The excess silicon is a result of the presence of the quartz in this clay material.

Fourier transform infrared spectroscopic-attenuated total reflectance

From the spectra (Fig. 3), we observed the presence of a large band between 3331.16 and 3787.59 cm^{-1} which is the characteristic of Al-OH stretching vibration, Al-OH inter octahedral, and H-O-H stretching vibrations of kaolinite (Hospodarova et al. 2018). The band at 3695 cm^{-1} corresponds to the stretching vibration modes of OH groups located at the surface of the octahedral sheets opposite the tetrahedral oxygen adjacent kaolinite layer. Whereas the band at 3623 cm^{-1} is related to the stretching vibration modes of OH groups which are in the plane common to octahedral and tetrahedral sheets. They are also hydroxyl linkage and water adsorption (Nayak and Singh 2007). The band at 2360.60 cm^{-1} represents organic materials. The band at 1017.00 cm^{-1} is attributed to Si-O stretching vibrations, while the bands at 1031.09 and 1002.14 cm^{-1} are a result of Si-O-Si and Si-O-Al stretching. The band at 907 cm^{-1} is attributed to OH bending vibration. This band is due to the presence of Al-OH groups (Eloussaief et al. 2011). The bands at $776, 689.55, 529.91, 464.57,$ and

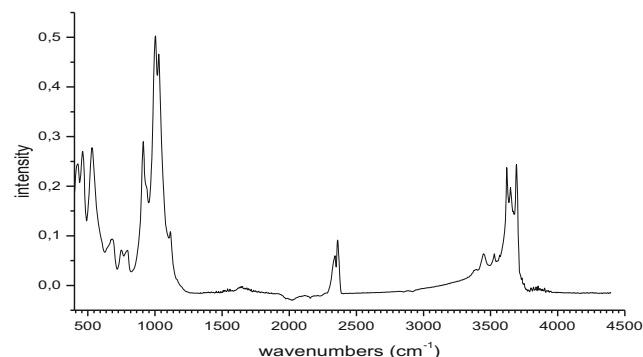


Fig. 3 FTIR-ATR spectra of the clay

420.70 cm^{-1} are attributed to Si-O and Al-O vibrations. The presence of Al-O-H at 3623 and 907 cm^{-1} bands is characteristic of a kaolinite. The presence of Si-O-Si, Si-O-Fe, Al-O-H bands at 1002.14, 1031.09, 457.0, and 914.16 cm^{-1} , respectively, are attributed to the quartz. These results are in accordance with those obtained in chemical composition of the clay in Table 1.

SEM AND EDX analysis

The SEM micrograph is represented in Fig. 4a and shows a heterogeneous surface with no particular form and pores (Konan et al. 2009; Cheng et al. 2012). EDX analysis (Fig. 4b) was to confirm the results obtained by XRF. The results obtained by this analysis show that the clay is rich in silica, aluminum, and iron as confirmed by the chemical and IR analysis.

Specific surface area and porosity

The adsorption-desorption isotherm of nitrogen on Akilbenza clay given in Fig. 5a shows a hysteresis loop in the range P/Po of 0.74 and 1. This is indicative of a type IV isotherm, which is characterized by the presence of micro- and mesopores in the clay material. Indeed, the adsorption of nitrogen on Akilbenza clay causes a capillary condensation. That is why the adsorption-desorption curves are not superimposable. The adsorption-desorption process is not a reversible phenomenon in this material. Hence, the pore distribution on Akilbenza clay is heterogeneous. According to Fig. 5b, the pore volume decreases with an increase in pore diameter. This result also confirms that this clay is composed of micro-, meso-, and macropores. A measure of diameter gave an average pore diameter of 19.41 nm and a cumulative pore volume of 0.21 cm^3/g which confirms that isotherm is of type IV. From Table 1, the surface area of Akilbenza clay is 45.62 m^2/g which is in the acceptable range of clay materials (Zhang et al. 2018).

This implies that it can be used in industries for adsorption purposes.

Adsorption

Effect of contact time

The effect of contact time on Cu(II) ion adsorption onto kaolinite is shown in Fig. 6. It was observed that the adsorption rate is rapid during the first 10 min and continues at a slower rate from 20 to 60 min while attaining equilibrium after approximately 25 min (Fig. 6). At the initial stage, the number of free adsorption sites available is large; hence, adsorption at this stage is very fast. However, as time passes, adsorption rate becomes slow (Jiang et al. 2010).

Effect of initial pH

The effect of pH on the adsorption of Cu(II) ions by Akilbenza clay was done by varying the pH of the solution from 2 to 4.6. The choice of this range of pH is due to the fact that Cu(II) ions form copper hydroxide ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) precipitate at pH above 4.6.

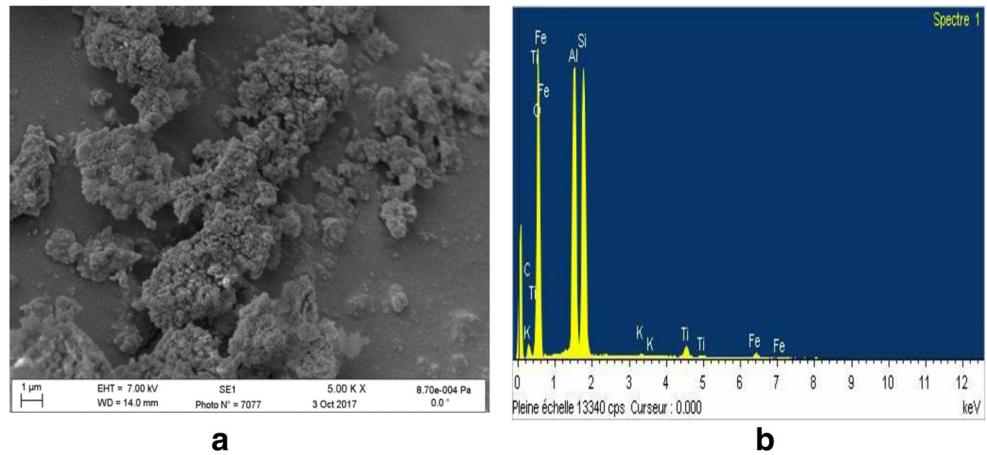
The results from pH variation are represented in Fig. 7. Copper(II) ion adsorption over a pH of 3.2–4.6 was observed to increase appreciably with the increase in pH of copper(II) ion solution up to pH 4, and insignificant adsorption was noticed with further increase in pH between 4 and 4.6. The quantity adsorbed may be due to chemical reaction between functional group present on the surface of the clay and copper(II) ions and electrostatic attraction between the positively charged of copper(II) ions and the negatively charged adsorption sites of the adsorbent.

To explain the effect of pH on the adsorption of copper(II) ions by Akilbenza clay, we used the pH of point zero charges of the adsorbent (pH pzc) of Akilbenza clay by the salt addition method and the pKa of the sorbate. The pH pzc of Akilbenza

Table 1 Surface area and porosity parameters

Parameters	Value
Area (m^2/g)	
Single point surface area at P/Po 0.20069150	44.3435
BET surface area	45.6293
BJH adsorption cumulative pore surface area	44.7953
Volume (cm^3/g)	
Single point total pore volume less than 156.3257 nm diameter at P/Po 0.98746794	0.221609
BJH adsorption cumulative pore volume between 1.7 and 300 nm diameter	0.217477
Pore size (nm)	
Average pore diameter (4 v/A by BET)	19.4269
BJH adsorption average pore diameter (4 V/A)	19.4196

Fig. 4 **a** SEM micrograph of Akilbenza clay. **b** EDX micrograph of Akilbenza clay



clay and the pKa of the sorbate were found to be 3.85 and 4, respectively. When the pH of the solution is below the value of pH pzc, the surface of the clay is positively charged, the metal species present in solution are Cu^{2+} and $\text{Cu}(\text{OH})^+$. At low pH value ($\text{pH} < \text{pKa}$), the solubility of the $\text{Cu}(\text{OH})^+$ is high, hence Cu^{2+} ions are the dominant species in the solution. Based on this observation, it is evident that the adsorption of Cu^{2+} ions between pH ranges from 2 to 3.8 was not dominant by electrostatic interaction but probably due to surface complexation/ion exchange of Cu^{2+} ion species within the adsorbent (Mouni et al. 2018). As the pH of the solution increases above the value of pH pzc, the surface of the clay is negatively charged. The same species of

metal are present in the solution but $\text{Cu}(\text{OH})^+$ with $\text{pKa} < \text{pH}$ formed are rapidly diluted and electrostatically favored with these Cu^{2+} ion uptake. But when the pH of the solution is within 4.6 which is not far from the pH of complexation (4.1), the adsorption of Cu^{2+} ions is nearly not possible due to the formation of $\text{Cu}(\text{OH})_2$. That is why the quantity of Cu^{2+} ions adsorbed looks slightly constant.

Effect of adsorbent dosage

The effect of adsorbent dosage (0.05–0.35 g) on Cu(II) ion adsorption from aqueous solution at pH 4.6 and initial concentration of 600 mg/L was investigated. It was observed in Fig. 8 that the percentage removal of Cu(II) ions increased with increasing adsorbent dosage. This can be ascribed to increased adsorbent surface area and increasing presence of active sites. Meanwhile, an opposite trend was observed with Cu(II) ion uptake capacity, which may be attributed to the reduction of the total adsorbent surface area available to

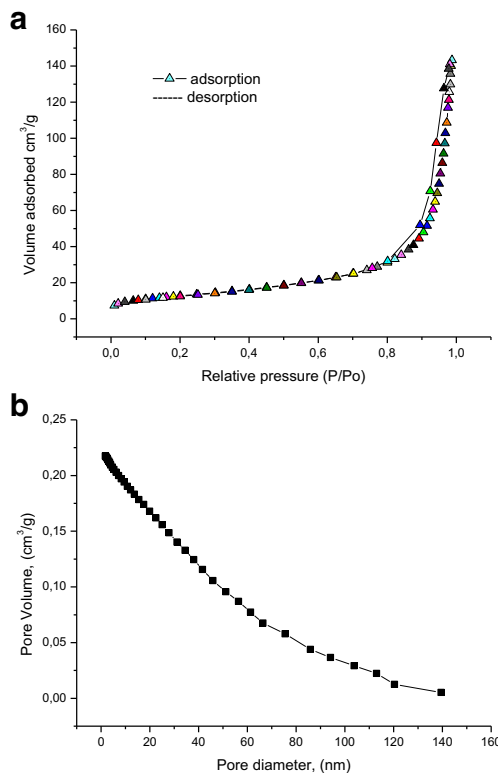


Fig. 5 **a** Sorption of N_2 on the Akilbenza clay. **b** Pore volume distribution on the Akilbenza clay

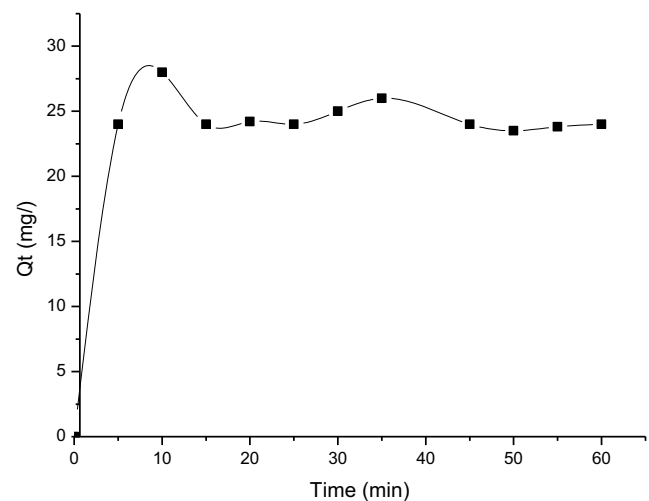


Fig. 6 Effect of contact time on the adsorption of Cu(II) ions at adsorbent dosage 0.05 mg, pH 3.6, volume 20 mL, initial concentration of copper(II) ions 600 mg/L, and temperature 25 °C

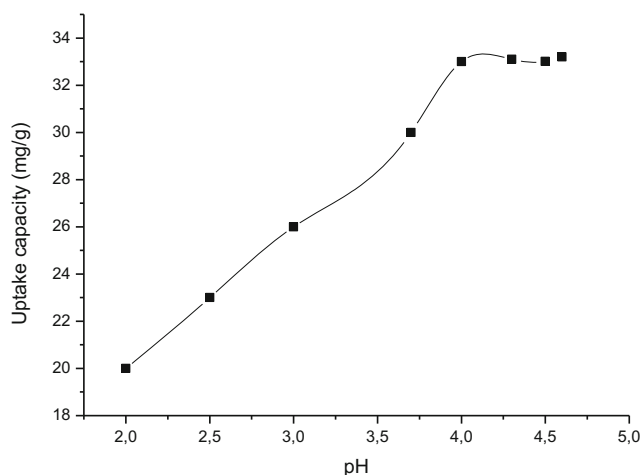


Fig. 7 Effect of solution pH on adsorption of copper(II) ions at adsorbent dosage 0.05 mg, time 25 min, volume 20 mL, initial concentration of copper (II) ions 600 mg/L, and temperature 25 °C

copper(II) ions due to the agglomeration or aggregation of binding sites which reduces the diffusion of Cu(II) ions on the clay (Kong and Wilson 2017; Essomba et al. 2014).

Effect of initial concentration

The initial concentration of Cu(II) ions was varied from 365 to 1800 mg/L. This was done in consideration of the results obtained at the previous sub-sections (contact time of 25 min, pH of 4.6, and adsorbent dosage of 0.05 mg). As we can observe from Fig. 9, the quantity of Cu(II) ion uptake increases with increasing initial concentration of Cu(II) ions up to 800 mg/L. This phenomena can be ascribed to a significant decrease in mass gradient between the adsorbent and the solution with increasing initial copper(II) ion concentration. It was also observed that as the initial copper(II) ion concentration increase

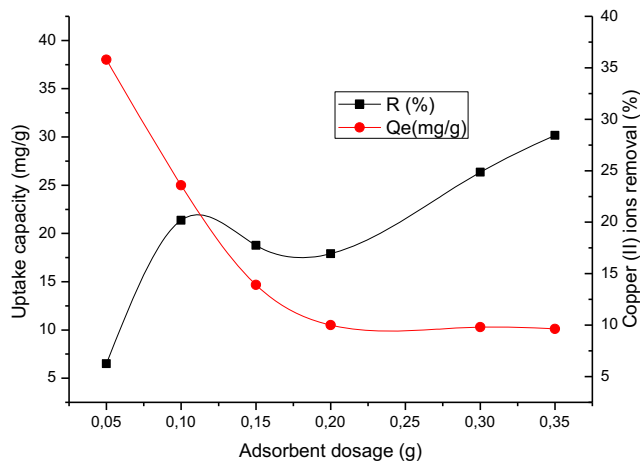


Fig. 8 Effect of adsorbent dosage on the adsorption of copper(II) ions at pH 4.6, time 25 min, volume 20 mL, initial concentration of copper(II) ions 600 mg/L, and temperature 25 °C

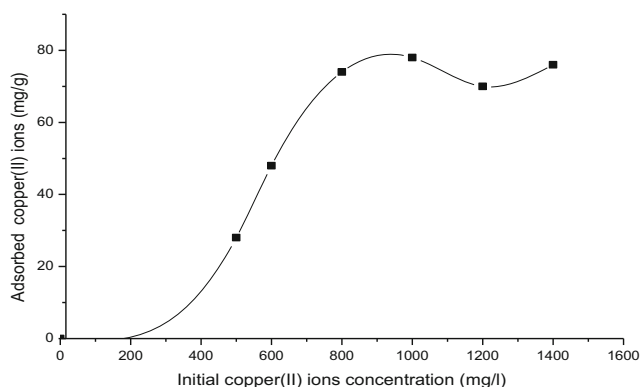


Fig. 9 Effect of initial concentration on the adsorption of Cu(II) ions on Akilbenza clay at pH 4.6, time 25 min, volume 20 mL, adsorbent dosage 0.05 mg, and temperature 25 °C

above 800 mg/L, the equilibrium removal reduced and this may be due to copper(II) ion/adsorbent ratio.

Adsorption isotherms

The nonlinear forms of the Langmuir, Freundlich, Redlich-Petersen, and Temkin adsorption isotherms were plotted to identify the isotherm model which best describes the mechanism of adsorption of Cu(II) ions on the clay. Figure 10 illustrates the fitted pattern of these isotherm models. From the figure, the difference between isotherms and the experimental curve is minimal, indicating that these models can be used to describe the interactions involved during the adsorption of Cu(II) ions on Akilbenza clay.

All the isotherm models have a correlation coefficient higher than 0.96, but that of Langmuir ($R^2 = 0.9996$) and Freundlich ($R^2 = 0.9998$) are highest, having a similar relative error of 5.85 and 5.21, respectively. This result shows that the adsorption of Cu(II) ions on the Akilbenza clay is best described by these two models. The Freundlich constant, $1/n = 0.23$, is less than 1 and the Langmuir separation factors (R_L) have the values below 1 (Table 2), indicating a favorable adsorption. These models show that the adsorbent surface has heterogeneous active sites and there is a formation of more than one layer of Cu(II) ions on the adsorbent during the

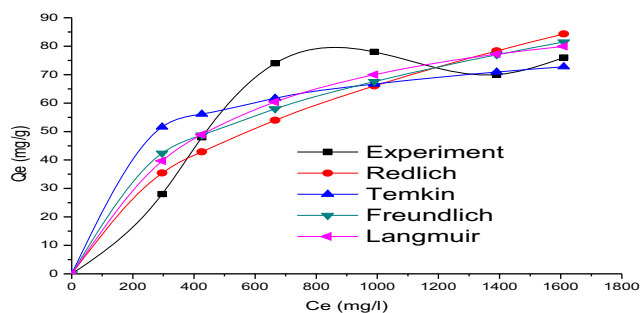


Fig. 10 Isotherm model for the adsorption of Cu(II) ions on the Akilbenza clay

Table 2 Isotherm parameters for the adsorption of Cu(II) ions

Isotherm model	Constants	Value
Langmuir	q_{exp} (mg/mg)	76
	q_{theo} (mg/mg)	103.5
	K_L (L/mg)	0.002
	R^2	0.9999
	SE	5.85
Freundlich	R_L	0.38
	K_F (mg ^(1-1/n) L ^{1/n} g ⁻¹)	4.72
	1/n	0.33
	R^2	0.9998
Temkin	SE	5.21
	A (L/mg)	0.209
	B	12.502
	R^2	0.9995
Redlich	SE	6.12
	K_{RP} (L/g)	2.55
	A_{RP} (L/mg)	52
	g	0.14
	R^2	0.9994
	SE	11.56

adsorption process. The monolayer saturation uptake capacity obtained according to the Langmuir isotherm is 76 mg/g. The energy of the system obtained from the Temkin isotherm is 0.204 kJ/mol. It is between 0 and 20 kJ/mol and reveals that the adsorption of Cu(II) ions on Akilbenza clay is an ion exchange (Hizal and Apak 2006; Shahmohammadi-Kalalagh 2011) .

Kinetic studies

As earlier mentioned, the pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich, and intra-particle diffusion models were used to determine the kinetic process of the adsorption of Cu(II) ions on the Akilbenza clay. From the kinetic model curves in Fig. 11, the Elovich, pseudo-first- and pseudo-second-order

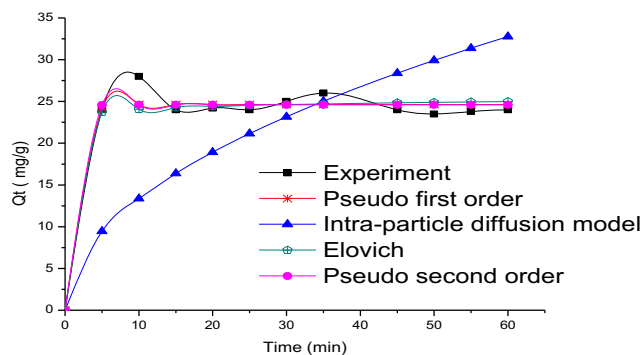


Fig. 11 Kinetic model for the adsorption of Cu(II) ions on the Akilbenza clay

Table 3 Kinetic parameters for the adsorption of Cu(II) ions

Kinetic models	Constant	Akilbenza clay
Pseudo-first-order	K (min ⁻¹)	0.77
	q_{exp} (mg/g)	24
	$q_{e cal}$ (mg/g)	24.63
	R^2	0.99999
	SE	0.14
Pseudo-second order	K (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	4.88
	q_{exp} (mg/g)	24
	$q_{e cal}$ (mg/g)	24.60
	R^2	0.99999
Elovich	SE	0.138
	α (mg/(g.min))	1.19 E19
	β (g/mg)	1.94
	R^2	0.9938
Intra-particle diffusion model	SE	13.08
	Kin	4.23
	C	52
	R^2	0.99991
	SE	6.19

isotherms are similar to that of the experimental model, thus can be used to describe the rate of Cu(II) ion uptake on Akilbenza clay. The intra-particle diffusion curve deviates from the experimental curve, indicating that the diffusion of Cu(II) ions within the pores of the adsorbent cannot be used to describe the kinetic process during the adsorption.

The kinetic parameters are listed in Table 3. The correlation coefficient of the pseudo-first-order ($R^2 = 0.99999$), pseudo-second-order ($R^2 = 0.99999$), Elovich ($R^2 = 0.9938$), and intra-particle diffusion (0.99991) models are very close to unity. The SE parameters are 0.198, 0.14, 13.08, and 6.19 for pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich, and intra-particle diffusion, respectively. The pseudo-second-order model has the smallest value of SE and indicates a better fit to model the adsorption of Cu(II) ions on Akilbenza clay. Hence, the adsorption process is governed by both physisorption and chemisorption processes. Moreover, the Elovich constants for the adsorption and desorption processes are respectively 1.19×10^{19} mg/(g.min) and 1.94 g/mg. The high difference between these two constants indicates that chemisorption is the dominant process. The mechanism of the adsorption of copper(II) ions on the Akilbenza clay is ion exchange followed by electrostatic attraction (combination between physisorption and chemisorption).

Conclusion

The main aim of this study was to characterize and evaluate the performance of Cameroon Akilbenza clay for the removal

of Cu(II) ions from the aqueous solution. Results from characterization show that this clay is mainly composed of kaolinite, illite mica, and quartz as minor minerals. Major elements are silicon, aluminum, and iron. The Si/Al ratio is equal to 1.41, which is an indicator that the clay has low quartz content. The surface area and average pore diameter were found to be 45.62 m²/g and 19.41 nm, respectively. The clay shows favorable uptake of Cu(II) ions from the aqueous solution with a maximum quantity adsorbed at 77 mg/g. These results show that the clay from Akilbenza can be used as a reference material for the removal of Cu(II) ions from the aqueous solution.

Acknowledgments The authors sincerely thank the “Institut de Mines Transatlantique de Nantes” for the XRD, XRF, ATR, and BET analysis, and the members of the “Adsorption and Surface” research unit of the Physical and Theoretical Chemistry Laboratory, University of Yaoundé 1, for their suggestions and remarks.

Funding information The authors wish to thank the Ministry of Higher Education of Cameroon for financial support.

References

- Al-Harashsheh M, Shawabkeh R, Al-Harashsheh A, Tarawneh K, Batiha MM (2009) Surface modification and characterization of Jordanian kaolinite: application for lead removal from aqueous solutions. *Appl Surf Sci* 255(18):8098–8103
- Araújo CS, Almeida IL, Rezende HC, Marcionilio SM, Léon JJ, de Matos TN (2018) Elucidation of mechanism involved in adsorption of Pb (II) onto lobeira fruit (*Solanum lycocarpum*) using Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms. *Microchem J* 137:348–354
- Ayawei N, Ebelegi AN, Wankasi D (2017a) Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *J Chem* 174:2017
- Ayawei N, Ebelegi AN, Wankasi D (2017b) Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *J Chem* 2017:1–11
- Azzizian S, Eris S, Wilson LD (2018) Re-evaluation of the century-old Langmuir isotherm for modeling adsorption phenomena in solution. *Chem Phys* 513:99–104
- Burakov AE, Galunin EV, Burakova IV, Kucherova AE, Agarwal S, Tkachev AG, Gupta VK (2018) Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: a review. *Ecotoxicol Environ Saf* 148:702–712
- Chen X (2015) Modeling of experimental adsorption isotherm data. *Information* 6(1):14–22
- Cheng T, Lee M, Ko M, Ueng T, Yang S (2012) The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer. *Appl Clay Sci* 56:90–96
- Daneshvar E, Vazirzadeh A, Niazi A, Kousha M, Naushad M, Bhatnagar A (2017) Desorption of methylene blue dye from brown macroalgae: effects of operating parameters, isotherm study and kinetic modeling. *J Clean Prod* 152:443–453
- Doke KM, Khan EM (2017) Equilibrium, kinetic and diffusion mechanism of Cr (VI) adsorption onto activated carbon derived from wood apple shell. *Arab J Chem* 10:S252–S260
- Dordio A, Miranda S, Ramalho JP, Carvalho AP (2017) Mechanisms of removal of three widespread pharmaceuticals by two clay materials. *J Hazard Mater* 323:575–583
- Eloussaief M, Kallel N, Yaacoubi A, Benzina M (2011) Mineralogical identification, spectroscopic characterization, and potential environmental use of natural clay materials on chromate removal from aqueous solutions. *Chem Eng J* 168(3):1024–1031
- Essomba JS, Nsami JN, Belibi PDB, Tagne GM, Mbadcam JK (2014) Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution onto kaolinite and metakaolinite. *Pure Appl Chem Sci* 2(1):11–30
- Fadil-Djenabou S, Ndjigui P-D, Mbey JA (2015) Mineralogical and physicochemical characterization of Ngaye alluvial clays (Northern Cameroon) and assessment of its suitability in ceramic production. *J Asian Ceram Soc* 3(1):50–58
- Georgiev D, Bogdanov B, Angelova K, Markovska I, Hristov Y (2009) Synthetic zeolites—structure, classification, current trends in zeolite synthesis, pp. 1–5.
- Hajjaji M, Kacim S, Alami A, El Bouadili A, El Mountassir M (2001) Chemical and mineralogical characterization of a clay taken from the Moroccan Meseta and a study of the interaction between its fine fraction and methylene blue. *Appl Clay Sci* 20(1–2):1–12
- Hizal J, Apak R (2006) Modeling of copper (II) and lead (II) adsorption on kaolinite-based clay minerals individually and in the presence of humic acid. *J Colloid Interface Sci* 295(1):1–13
- Ho Y-S (2006) Review of second-order models for adsorption systems. *J Hazard Mater* 136(3):681–689
- Hospodarova V, Singovszka E, Stevulova N (2018) Characterization of cellulosic fibers by FTIR spectroscopy for their further implementation to building materials. *Am J Anal Chem* 9(06):303–310
- Hossain M, Ngo H, Guo W (2013) Introductory of Microsoft Excel SOLVER function-spreadsheet method for isotherm and kinetics modelling of metals biosorption in water and wastewater. *J Water Sustain*
- Jang HM, Yoo S, Choi Y-K, Park S, Kan E (2018) Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of tetracycline on Pinus taeda-derived activated biochar. *Bioresour Technol* 259:24–31
- Jiang M-q, Wang Q-p, Jin X-y, Chen Z-1 (2009) Removal of Pb (II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. *J Hazard Mater* 170(1):332–339
- Jiang M-q, Jin X-y, Lu X-Q, Chen Z-1 (2010) Adsorption of Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Cu (II) onto natural kaolinite clay. *Desalination* 252(1–3):33–39
- Jordanova N, Kovacheva M, Hedley I, Kostadinova M (2003) On the suitability of baked clay for archaeomagnetic studies as deduced from detailed rock-magnetic studies. *Geophys J Int* 153(1):146–158
- Kamseu E, Leonelli C, Boccaccini DN, Veronesi P, Miselli P, Pellacani G, Melo UC (2007) Characterisation of porcelain compositions using two china clays from Cameroon. *Ceram Int* 33(5):851–857
- Ketcha Mbadcam J, Anagho S, Ndi Nsami J, Kammegne AM (2011) Kinetic and equilibrium studies of the adsorption of lead (II) ions from aqueous solution onto two Cameroon clays: kaolinite and smectite. *J Environ Chem Ecotoxicol* 3:290–297
- Kołodźńska D, Krukowska Ja, Thomas P (2017) Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon. *Chem Eng J* 307:353–363
- Konan K, Peyratout C, Smith A, Bonnet J-P, Rossignol S, Oyetola S (2009) Comparison of surface properties between kaolin and metakaolin in concentrated lime solutions. *J Colloid Interface Sci* 339(1):103–109
- Kong D, Wilson LD (2017) Synthesis and characterization of cellulose-goethite composites and their adsorption properties with roxarsone. *Carbohydr Polym* 169:282–294
- Mache JR, Signing P, Njoya A, Kunyukubundo F, Mbey J, Njopwouo D, Fagel N (2013) Smectite clay from the Sabga deposit (Cameroon): mineralogical and physicochemical properties. *Clay Miner* 48(3):499–512
- Mahaninia MH, Wilson LD (2016) Modular cross-linked chitosan beads with calcium doping for enhanced adsorptive uptake of organophosphate anions. *Ind Eng Chem Res* 55(45):11706–11715
- McConville CJ (2001) Thermal transformations in kaolinite clay minerals, pp. 149–160, Wiley Online Library.

- Mouni L, Belkhir L, Bollinger J-C, Bouzaza A, Assadi A, Tirri A, Dahmoune F, Madani K, Remini H (2018) Removal of methylene blue from aqueous solutions by adsorption on kaolin: kinetic and equilibrium studies. *Appl Clay Sci* 153:38–45
- Nayak PS, Singh B (2007) Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR. *Bull Mater Sci* 30(3):235–238
- Ngon GFN, Etame J, Ntamak-Nida MJ, Mbog MB, Mpondo AMM, Gérard M, Yongue-Fouateu R, Bilong P (2012) Geological study of sedimentary clayey materials of the Bomkoul area in the Douala region (Douala sub-basin, Cameroon) for the ceramic industry. *Compt Rendus Geosci* 344(6-7):366–376
- Njoya A, Nkoubou C, Grosbois C, Njopwouo D, Njoya D, Courtin-Nomade A, Yvon J, Martin F (2006) Genesis of Mayouom kaolin deposit (western Cameroon). *Appl Clay Sci* 32(1-2):125–140
- Nzeugang AN, Eko RM, Fagel N, Kabeyene VK, Njoya A, Madi AB, Mache J, Chinje UM (2013) Characterization of clay deposits of Nanga-Eboko (central Cameroon): suitability for the production of building materials. *Clay Miner* 48(4):655–662
- Panda AK, Mishra BG, Mishra DK, Singh RK (2010) Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 363(1-3):98–104
- Pialy P, Nkoubou C, Villiéras F, Razafitianamaharavo A, Barres O, Pelletier M, Ollivier G, Bihannic I, Njopwouo D, Yvon J (2008) Characterization for industrial applications of clays from Lembo deposit, Mount Bana (Cameroon). *Clay Miner* 43(3):415–435
- Quintelas C, Rocha Z, Silva B, Fonseca B, Figueiredo H, Tavares T (2009) Removal of Cd (II), Cr (VI), Fe (III) and Ni (II) from aqueous solutions by an *E. coli* biofilm supported on kaolin. *Chem Eng J* 149(1-3):319–324
- Rodrigues AE, Silva CM (2016) What's wrong with Lagergreen pseudo first order model for adsorption kinetics? *Chem Eng J* 306:1138–1142
- Sari A, Tuzen M, Citak D, Soylak M (2007) Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. *J Hazard Mater* 149(2):283–291
- Shahmohammadi-Kalalagh S (2011) Isotherm and kinetic studies on adsorption of Pb, Zn and Cu by kaolinite. *Caspian J Environ Sci* 9(2):243–255
- Sharifpour E, Khafri HZ, Ghaedi M, Asfaram A, Jannesar R (2018) Isotherms and kinetic study of ultrasound-assisted adsorption of malachite green and Pb²⁺ ions from aqueous samples by copper sulfide nanorods loaded on activated carbon: experimental design optimization. *Ultrason Sonochem* 40:373–382
- Tsozué D, Nzeugang AN, Mache JR, Loweh S, Fagel N (2017) Mineralogical, physico-chemical and technological characterization of clays from Maroua (Far-North, Cameroon) for use in ceramic bricks production. *J Build Eng* 11:17–24
- Woumfo ED, Djomgoue P, Tamfuh PA, Bitom D, Figueras F, Njopwouo D (2010) Clays from the Bafang region (West Cameroon): properties and potential application as decolorizing agent of river water. *Appl Clay Sci* 50(3):322–329
- Zhang Q, Yan Z, Ouyang J, Zhang Y, Yang H, Chen D (2018) Chemically modified kaolinite nanolayers for the removal of organic pollutants. *Appl Clay Sci* 157:283–290
- Zhou Z, Cai X, Ma D, Cao W, Chen L, Zhou J (2018) Effects of water content on fracture and mechanical behavior of sandstone with a low clay mineral content. *Eng Fract Mech* 193:47–65

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZEOLITE Y FROM AKILBENZA CLAY: EFFECT OF CRYSTALLIZATION TIME

Ernest Kentsa¹, Horace Manga Ngomo¹, Charles Fon Abi^{2*}, Julius Sami Ndi¹, Sary Awad³, Divine Dingka, Joseph Ketcha Mbadcam¹

¹Physical and Theoretical Chemistry Laboratory, Faculty of Science, University of Yaoundé 1, P.O. Box 812, Yaoundé – Cameroon

²Department of Chemistry, Higher Teacher Training College, University of Yaoundé 1, P. O. Box 47 Yaoundé – Cameroon.

³ GEPEA, UMR 6144, DSEE, IMT-Atlantique, Nantes 44307, France

*To whom all correspondence should be addressed Charles FON ABI, Tel: +237 77 84 29 80, E-mail: cf_abi@yahoo.fr , / cfonabi@jutice.com, Fax: (237) 222 31 89 99.

ABSTRACT: *In this work, the synthesis of zeolite Y from Akilbenza clay was studied. The crystallization time of the process was investigated in order to reduce the synthesis duration. Metaclay and dealuminated metaclay (METDEA) were synthesized from Akilbenza clay and then used as sources of aluminium and silicon for zeolite Y synthesis using the hydrothermal method of synthesis. The synthesis parameters used were: ageing time 24 hrs, stirring time 3 hrs, crystallization temperature 110 °C and crystallization time varying from 1 to 4 days. The synthesis was unfolded using a 10 M solution of sodium hydroxide. The crystallisation times were 1, 2, 3 and 4 days. The various products obtained in the course of the synthesis process were analyzed by using XRD, X-ray fluorescence, BET, EDX and ATR-FTIR. XRD pattern of the zeolite obtained match with a standard Y zeolite. It was found to have a specific surface area of 149 m²/g, an average pore diameter of 10. 2074 nm, a pore volume of 0.0525 cm³ and a Si/Al ratio of 2.47. All chemical functions found on the material surface are Si-O-Si, Si-O-Al and located between 455.18 and 1250 cm⁻¹. The crystal growth increased with the time of crystallization but a minimum of two days was sufficient for the synthesis. Akilbenza clay can be used for the Y-type zeolites synthesis and the crystallization time impacts on the zeolites' crystallization process.*

KEYWORD: Akilbenza clay, metakaolinite, dealuminated metakaolinite, zeolite Y

INTRODUCTION

Zeolites are crystalline porous solids. Their crystalline framework is constituted of tetrahedral silicate and aluminate ions which are connected together and then form a channel [1]. Due to this disposition, they possess a high cation mobility, uniform pores, high catalytic activity, high surface area and high thermal stability. For those properties, they are used for ionic exchange, separation, petrochemical refining and various applications in the fine chemical industry. Zeolites are becoming the subject of many interests [2].

Zeolites occur naturally or are obtained by synthesis. Natural zeolites have the following characteristics: rich in impurities, pores with heterogeneous dimensions and a low cation exchange capacity [3]. Zeolites obtained synthetically have the advantage of being of better quality due to their purity, pores' size uniformity, and high thermal stability. They thus open the way to several applications [4]. Alkaline fusion and hydrothermal synthesis are often used as methods for zeolites synthesis. The synthesis of Y-type zeolites uses most the second method because it takes place at low temperature and promotes reactants' high reactivity, a low air pollution, easy solution's control, the formation of metastable phases and single condensed phases [4, 5].

Zeolites are produced from aluminate and silicate salts. According to the method of synthesis, zeolite X, Y, A and ZSM5 type are obtained at the end of the process [6, 7]. Y and ZSM5 zeolites are the most sought because they can either be used as an adsorbent or a catalyst [8]. However, the synthesis of zeolites of type Y from the chemical salts as the source of silica and alumina makes the cost of synthesis high and consequently that of the zeolite material obtained. In order to meet the global demand for this material, which is constantly increasing at around 15-20% per year, natural resources made up of silica and aluminum are used for the synthesis [9, 10]. They are volcanic ashes, industrial wastes which are rich in silica, rice cokes, clay etc. Amongst these natural sources, clay is the most used because it is available and possesses at the same time silica and alumina in their crystalline framework which can be isolated for this synthesis [3, 11].

Synthesis protocols for Y-type zeolite from natural precursors is not standardized since it relies on the environment in which the material is extracted [12]. This is the case for clay materials whose chemical composition and crystalline phases vary according to the geological layer of the soil where they are extracted [13]. Consequently, the parameters of synthesis such as crystallization time, ageing time and crystallization temperature vary in accordance with the natural precursor used [14]. This is the case with crystallization time which was found to be 24 hrs. for Chinese Menglan kaolin [15] and 6 hrs. for Ahoko kaolin [14]. In the same light, the synthesis of the NaY zeolite from Surzlay kaolin resulted in a crystallization time of 28 hrs. [14, 16, 17]. From these previous works of other researchers, it is therefore clear that the conditions of zeolite synthesis are not standard. Moreover, only a few studies can be found in the literature on the hydrothermal processing of natural clay under suitable temperature conditions for the synthesis of zeolites. The objective of this work is to show how the zeolite Y (NaY) can be obtained from a clay collected at Akilbenza, a locality in the eastern region of Cameroon. The effect of crystallization time is studied in this work in order to determine the minimum value.

MATERIAL AND METHOD

Material and synthesis mixtures

The clay material was collected at a depth of 2 m below the ground. It was washed with distilled water to remove impurities like organic matter and other particles. Clay particles with sizes less than 2 μm were obtained using the Stocke's method and sun dried [18]. The dried clay was ground, sieved and stored in an oven at 110 °C for further

experiments and analysis. No other chemical or physical treatment was applied prior to this. The zeolite was synthesized in three steps:

- Thermal activation of the clay in order to get metaclay ;
 - Dealumination of metaclay using sulphuric acid to form a product called METDEA
 - Hydrothermal reaction of metaclay and METDEA at various crystallization times in aqueous alkaline medium.
- ❖ **Thermal activation of the clay**

The synthesis of metakaolin is done in a single step. According to research carried out previously by some authors, metakaolin is obtained at a temperature between 500°C and 900°C. Above this temperature, the kaolin is transformed to mulite which is not favourable for the synthesis of zeolites [19]. For this research a mass of 300 g of clay sample was placed in the oven. The temperature of the oven was gradually increased to 750°C at the rate of 10°C/min. It needed three hours for the metakaolin to be obtained at this temperature. This product was characterized and used as reagent for the zeolite synthesis.

❖ **Dealumination of kaolin**

Dealumination was carried out by mixing 150 g of metakaolin with 250 mL of 10 M sulphuric acid. The mixture was agitated under reflux at a constant temperature of 90°C for 10 hrs. The resulting product was cooled to room temperature and separated from water by sedimentation. The product obtained was washed with distilled water until the sulphate ions were removed. The washing was stopped when the supernatant gave a negative test (absence of a white precipitate) with 0.1M BaCl₂. The product was finally dried and stored in plastic tubes for various analysis and uses. XRD and X-ray fluorescence analysis were carried out on the product.

❖ **Hydrothermal reaction of metaclay and METDEA for Y zeolite Synthesis**

For the synthesis of the zeolite Y, metakaolin was used as a source of aluminum and the dealuminated metakaolin as a source of silica. The synthesis of type Y zeolite as earlier mentioned takes place in three steps as follows; synthesis of the germination gel (1), synthesis of the growth gel (2) and the synthesis of the product from a mixture of the two gels.

➤ **Synthesis of the Germination Gel**

The germination gel was prepared using 75 mL of 10 M of sodium hydroxide solution. 7.51 g of metakaolin were placed in 20 mL of sodium hydroxide(10 M) solution and the mixture agitated for 1h. This mixture constitutes a solution (1). In another conical flask containing 55 mL of 10 M of sodium hydroxide solution, 15.36g of dealuminated metakaolin was introduced. This second mixture (2) was also agitated for 2 hrs at a temperature of 90 °C. The solution (1) was gently introduced into solution (2) under strong agitation. The third solution obtained was then agitated for 1 hr and then the content of the Pyrex Erlenmeyer flask was then placed in a Teflon tube and allowed to stand for 24 h in order to allow for the formation of chemical bonds (ageing time). The final product obtained in the Teflon tube constitutes the Germination Gel.

➤ **Synthesis of the growth gel**

Here a mass of 13.77 g of metakaolin was introduced in 42.5 mL of 10 M NaOH solution in a Pyrex Erlenmeyer. This mixture (1) was agitated for 1h. The solution rich in silica on the other hand was prepared by placing 28.146 g of dealuminated metakaolin in 100 mL solution of 10 M NaOH. This second mixture (2) was then agitated for 2 hrs. at a temperature of 90°C. Mixture (1) was then gently introduced into mixture (2) under strong agitation for an hour. The third solution obtained is the growth gel.

➤ **Synthesis of the final product from a mixture of the two gels.**

For this synthesis, the germination gel was gently poured in the pyrex conica flask under strong agitation into the growth gel. The resultant mixture was then agitated for 24 hrs at a temperature of 90 °C, then poured into a Teflon tube which was then placed in an oven for crystallization to take place. The temperature and time for crystallization to take place were 100 °C and 4 days respectively. In order to determine the minimum time of crystallization, the preceding process was repeated for crystallization times of 1, 2 and 3 days.

Characterization technique
kmjljjkl

- **X-ray Diffraction (XRD)**

X-ray Diffraction analysis was carried out on a powder sample. The XRD patterns were monitored by X-ray diffraction ex-situ using the apparatus Siemens D-5000. It has a Ge crystal primary monochromator which contains Ni-filtered Cu K α 1 radiation, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ with $\theta/2\theta$ diffraction instrument operating in reflection geometry. The tube of copper is run at 40 mA and 40 kV.

The data was collected at a 2θ angle in the range 5-60°, with a scanning step of 0.02°. All the materials were crushed using an agate mortar and pestle, ground to powder (< 5 μm) and mounted on an aluminum plate sample holder of volume of 0.1 cm^3 .

- **Fourier Transform Infrared (FTIR)**

The Fourier Transform Infrared (FTIR) spectra of the clay material was recorded in the range 4000-400 cm^{-1} using a Mattson Genesis II FTIR spectrometer in transmission mode, used in conjunction with a diamond Attenuated Total Reflectance (ATR) accessory. Powdered samples were sieved to give a particle size < 5 μm and then placed onto the diamond ATR crystal surface for analysis.

- **Scanning Electron Microscope (SEM) and EDX**

The morphology of the clay material was investigated by SEM on a JEOL JSM 7600F, JEOL JSM 5800LV scanning electron microscope equipped with a SDD SAMX energy dispersion spectrometer and JEOL (hybrid of two microscopes), under the following analytical conditions: EHT = 20.00 kV, Signal A = SE1, WD = 4.0 mm. The samples were prepared by spray drying the clay material mounted onto aluminum stubs using

double-sided adhesive carbon discs and sputter coated with gold to reduce static charges and then observed under a scanning electron microscope.

For EDX analysis, the samples were prepared in a similar manner to those of the SEM. However, to avoid errors in the aluminum content, a carbon sample holder was used instead of aluminum stud and the samples were not gold-coated.

- **X-ray fluorescence (XRF)**

The chemical composition was determined with a "SHIMADZU" X-ray fluorescence (XRF) analyzer fitted with an EDX 800 HS X-ray tube, a gas scintillation detector and a PR-10 anode.

- **BET Analyzer (Nitrogen sorption)**

The surface area and the porosity of the clay sample were determined by the sorption of nitrogen gas using AZAP 2000 BET analyzer. For this purpose, a mass of 0.5 g of samples was degassed for 1 day to dehydrate the sample and to remove impurities, followed by nitrogen sorption for 24 h.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Characterization

Clay

From the XRD pattern of the clay (Fig 1), it is found that the material is mainly composed of kaolinite (K), (JCPDS card No 06-0221) as indicated by the peaks at $2\theta = 12.6, 20.1, 21, 24.9, 35, 36.5, 38.5, 39.6, 46, 50.4, 55$ [20-23]. The peak at $2\theta = 26.7$ indicates the presence of quartz (Q), (JCPDS card No 5-0490). The low intensity peak //at $2\theta = 6.86$ indicates the presence of illite (I), and mica (M) (JCPDS card No. 26-0911). Hence, Akilbenza clay is found to be richer in kaolinite which is 1:1 consisting of one tetrahedral sheet and one octahedral sheet.

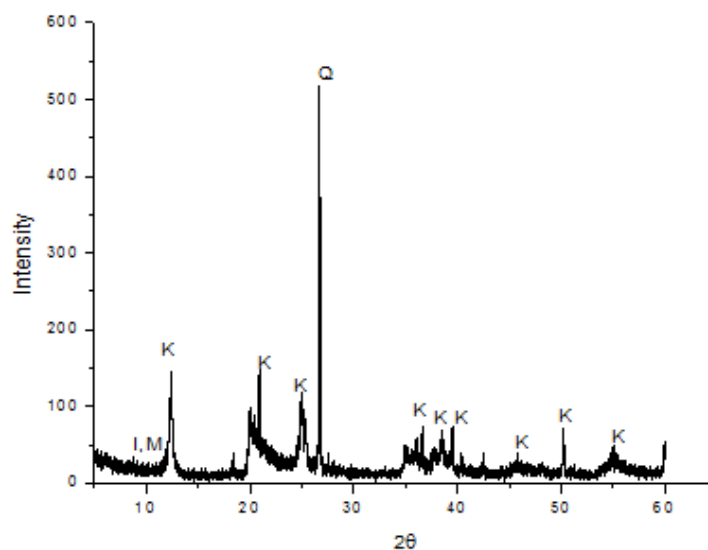


Figure 1: XRD spectra of the Alkibenza clay

From the chemical analysis of the clay by XRF (Table 1), the clay material is mainly composed of silica, aluminum, titanium, iron and potassium. The elements (E), sulfur, phosphorus, calcium, zirconium, chromium, nickel, niobium and zinc are present in trace quantities. The Si/Al ratio 1.41 is higher than the ratio of one for standard kaolinite clay [24]. The excess silicon is as result of the presence of quartz in this clay material [25].

Table 1: Chemical composition (C) of the clay

E	Si	Al	Ti	Fe	K	S	P	Ca	Zr	Cr	Ni	Nb	Zn	Si/Al
C	49.8	35.4	6.0	5.1	1.1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.41

From the FTIR-ATR spectral (Fig 2), the presence of a large band observed between 3331.16 and 3787.59 cm^{-1} is characteristic of Al-OH stretching vibration, Al-OH inter octahedral and H-O-H stretching vibrations of kaolinite [26, 27]. The band at 3695 cm^{-1} corresponds to the stretching vibration modes of OH groups located at the surface of the octahedral sheets opposite to the tetrahedral oxygens adjacent kaolinite layer. Whereas the band at 3623 cm^{-1} is related to the stretching vibration modes of OH groups which are in the plane common to octahedral and tetrahedral sheets. They are also hydroxyl linkage and water adsorption [28]. The band at 2360.6 cm^{-1} represents organic materials. Whereas the bands at 1017 cm^{-1} is attributed to Si-O stretching vibrations while the bands at 1031.09 and 1002.14 cm^{-1} are as a result of Si-O-Si and Si-O-Al stretching. The band at 907 cm^{-1} is attributed to OH bending vibration. This band is due to the presence of Al-OH groups [29]. The bands at 776, 689.55, 529.91, 464.57 and 420.7 cm^{-1} are attributed to Si-O and Al-O vibrations. The presence of Al-O-H at 3623 and 907 cm^{-1} bands is characteristic of a kaolinite. The presence of Si-O-Si, Si-O-Fe, Al-O-H bands at 1002.14, 1031.09, 457.0 and 914.16 cm^{-1} respectively is attributed to the quartz.

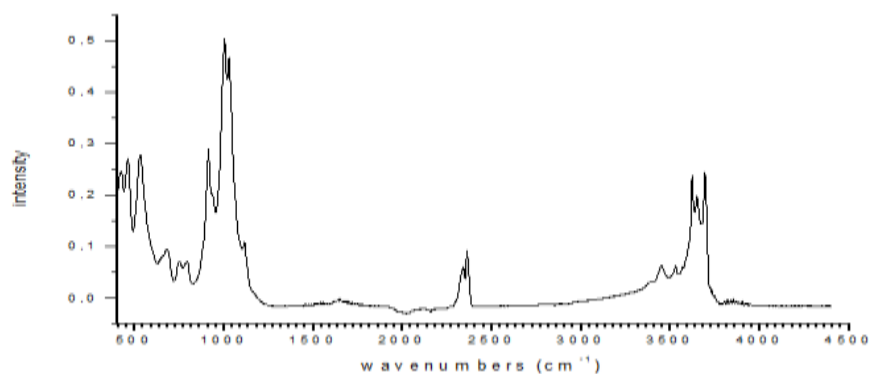


Fig 2: FTIR-ATR Spectra of the clay

The SEM micrograph is represented in the Figure 3a and shows a heterogeneous surface with no particular form. [30, 31]. EDX analysis (fig 3b) was done to confirm the results obtained by XRF. The results obtained by this analysis show that the clay is rich in silica, aluminum and iron.

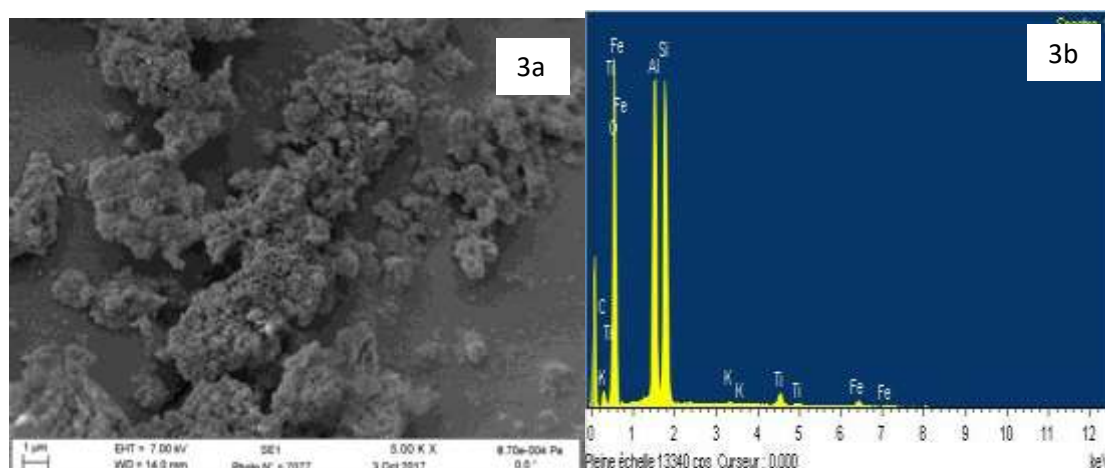


Fig 3: SEM (3a)-EDX (3b) micrograph of Alkibenza clay

The adsorption-desorption isotherm of nitrogen on Alkibenza clay given in Figure 4a shows a hysteresis between 0.74 and 1 P/P₀. This is indicative of a type IV isotherm, which is characterized by the presence of micropores in the clay material. In fact, the adsorption of nitrogen on Alkibenza clay causes a capillary condensation. That is why the adsorption-desorption curve is not superimposable. The adsorption-desorption process is not a reversible phenomenon in this material. Hence, the distribution of the pores on Alkibenza clay is heterogeneous. According to Figure 4b, the pore volume decreases with an increase in the pore diameter to zero at a pore diameter of 120 nm. This result also confirms that this clay is composed of both micro and meso pores. A measure of diameter by the BJH method gave an average pore diameter of 19.41 nm and a cumulative pore volume of 0.21 cm³/g. The BET surface area is 45.62 m²/g (Table 2).

Table 2: Surface area and porosity parameters

Parameters	Value
------------	-------

AREA (m²/g)	
Single Point Surface Area at P/Po 0.20069150	44.3435
BET Surface Area	45.6293
BJH Adsorption Cumulative Pore Surface Area	44.7953
VOLUME (cm³/ g)	
Single Point Total pore volume less than 156.3257 nm diameter at P/Po 0.98746794	0.221609
BJH Adsorption Cumulative Pore Volume between 1.7 and 300 nm diameter	0.217477
PORE SIZE (nm)	
Average pore diameter (4 v/A by BET)	19.4269
BJH Adsorption Average Pore Diameter (4V/A)	19.4196

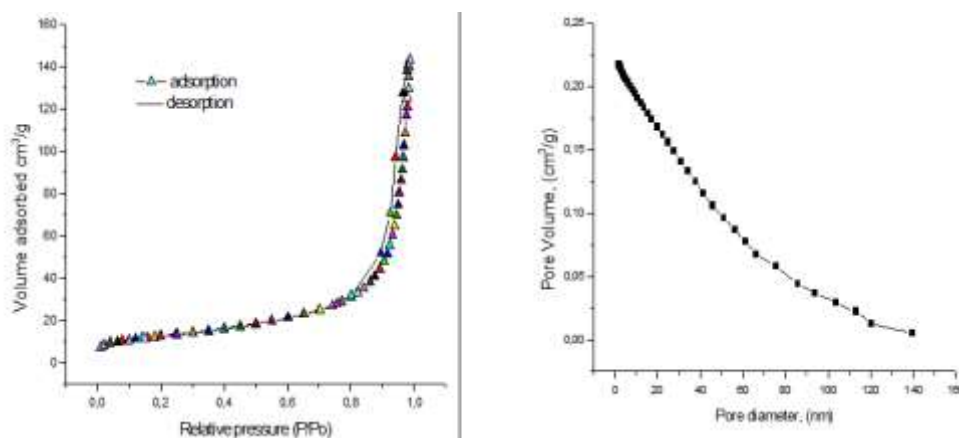


Fig 4a: Sorption of N₂ by the clay and pore volume of the clay Fig 4b: Pore volume distribution of the clay

Metakaolinite

XRD pattern of metakaolinite illustrated in the fig 5 below shows that some kaolinite's peaks have completely disappeared. These peaks are located at the two theta 12.43 and 18.37. Bands ranging from 2 theta 19.98 to 26 and 35 to 60 have almost disappeared giving room to peaks of low intensity but clearly visible. The disappearance of peaks shows that the thermal activation of kaolinite has expelled some impurities existing in the material [32]. The presence of kaolinite peaks shows that the crystal lattice of kaolinite has not undergone much modification. The new material obtained has an almost amorphous structure

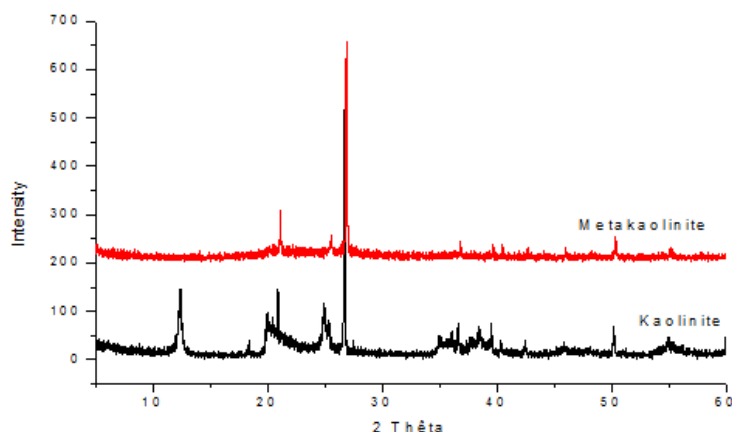


Fig 5 : XRD pattern of metakaolinite compared to that of kaolinite.

The chemical composition of the metakaolin shown in the table 3 below shows some differences in comparison with kaolinite. Proportions of silica and aluminum existing in metakaolinite are slightly higher than those of kaolinite. On the contrary, other elements such as titanium, iron and potassium have small quantities [33]. The analysis shows that the first material (kaolinite) contained impurities. Thermal activation has therefore enriched our precursor in silica and aluminum.

Table 3: Chemical composition of kaolinite and metakaolinite

	Si	Al	Ti	Fe	K	S	P	Ca	Zr	Cr	Cu	Ni	Nb	Ga	Zn	Si/ Al
Kaolinite	49.89	35.40	6.08	5.17	1.18	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.41
	1	1	5	6	3											1
Metakaolinite	49.99	37.54	5.69	4.63	1.13	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.33
	5	6	2	8	2											1

The analysis of the FTIR-ATR spectra of the metakaolinite presented in fig 6 shows peaks at 2364.4, 1056.8, 788.8 and 455.15 cm^{-1} . Those peaks represent respectively, Si-O-Si vibration (456.8 and 455.15 cm^{-1}) and Si-O-Al. The peaks between 3331.16 and 3787.59 cm^{-1} which are characteristics of the presence of hydroxyl groups have totally disappeared even the peaks at 914.16 cm^{-1} . All the peaks which were the indication of the presence of the hydroxyl groups have completely disappeared. This result shows that the thermal activation of the clay has reduced its impurities and some hydroxyl groups [34].

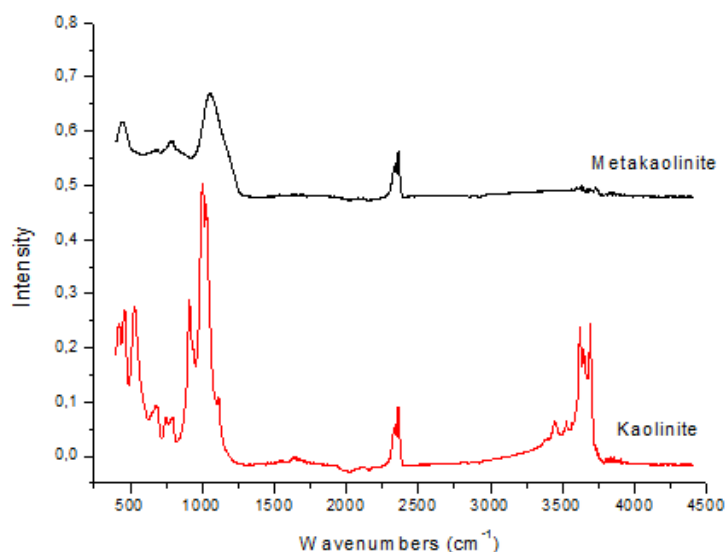


Fig 6: FTIR-ATR spectral of kaolinite and metakaolinite

The analysis of the isotherm of the adsorption of N₂ (Fig 7) on this material shows that the surface of this clay is constituted of meso and micro pores. The pore volume is 0.237 cm³/g and the surface area is 45.62 cm²/g and the porous diameter are 22.10 nm.

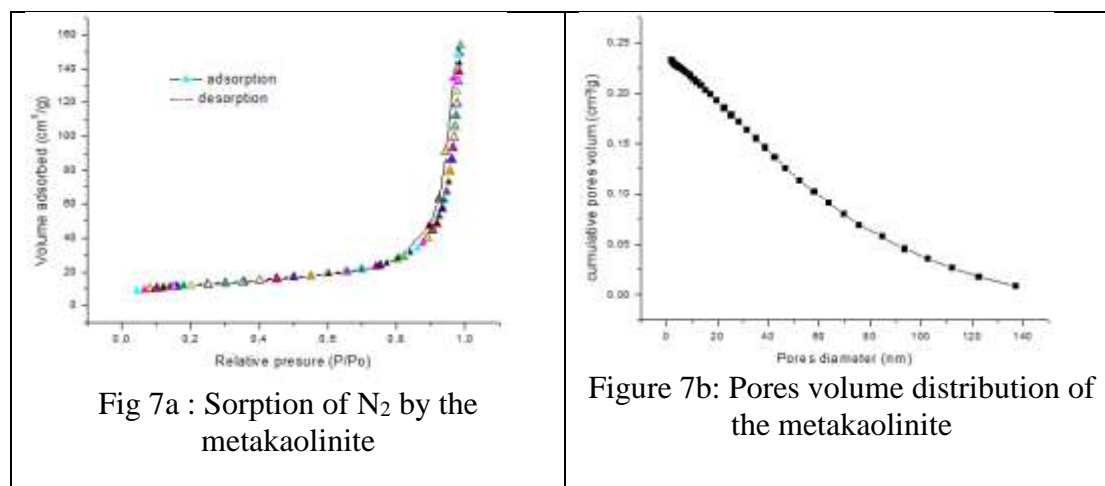
Fig 7a : Sorption of N₂ by the metakaolinite

Figure 7b: Pores volume distribution of the metakaolinite

Dealuminated Metakaolinite

The XRD spectra's analysis in the figure 8 shows that they have the same crystalline phases. This indicates that the treatment of metakaolin with sulfuric acid did not alter the crystalline phases of our precursor. The dealuminated metakolin obtained in this way still contains silanol and aluminol bonds in its matrix [35]. The analysis of the chemical composition of the dealuminated metakaolinite present in table 5 below shows that this material is richer in silica than in aluminum. Similarly, a comparative analysis of the chemical composition of metakaolin and dealuminated metakaolin shows discrepancies. The proportion of silicon increased from 49.995 in metakaolin to 78.614% in de-aluminated metakaolinite. There is also a decrease in the proportion of aluminum in the de-aluminated metakaolin. The Si / Al ratio in metakaolin is 1.33 and 10.03 in the dealuminated metakaolin (table 4), this result is due to the sulfuric acid's

action on metakaolinite. This indicates that the dealuminated metakaolinite produced can be used for the synthesis of the zeolites Y, because the synthesis of Y-type zeolites requires a precursor very rich in silica.

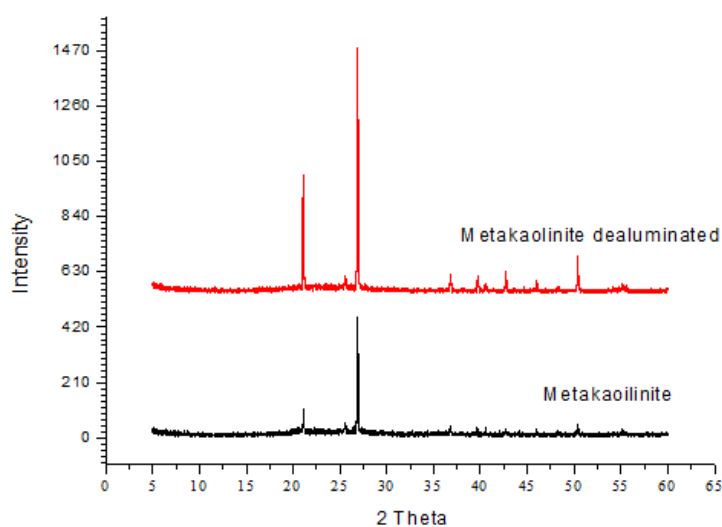


Figure 8: XRD pattern of metakaolinite and metakaolinite dealuminated

Table 4: Chemical composition of METDEA compared to that of Metakaolinite

The table 5 shows the characteristics of the porosity and the surface area of the clay, the metaclay and the metaclay dealuminated.

Chemical element	Chemical composition (%)	
	Metakaolinite	METDEA
Si	49.995	78.614
Al	37.546	7.838
Ti	5.692	9.909
Fe	4.638	1.694
K	1.132	0.331
S	<1	<1
P	<1	<1
Ca	<1	<1
Zr	<1	<1
Cr	<1	<1
Ni	<1	<1
Nb	<1	<1
Ga	<1	<1
Zn	<1	<1
Si/Al	1.33	10.03

Table 5: Surface parameters and porosity of kaolin, metakaolin and metakaon dealuminated

Parameters	Kaolinite	Metakaolini te	METDEA
AREA (m²/g)			
Single point Surface Area at P/Po 0.20069150	44.3435	41.6474	123.693
BET Surface Area	45.6293	43.0282	124.551
BJH Adsorption Cumulative Surface Area of pores	44.7953	39.1170	79.37
VOLUME (Cm³/ g)			
Single point Total pore volume of pores less than 156.3257 nm Diameter at P/Po 0.98746794	0.221609	0.237812	79.37
BJH Adsorption Cumulative Pore Volume of pores between 1.7 and 300 nm Diameter	0.217477	0.233150	0.24
PORE SIZE (nm)			
Average pore Diameter (4 v/A by BET)	19.4269	22.1076	8.39
BJH Adsorption Average Pore Diameter (4V/A)	19.4196	23.8413	13.32

Zeolite Y

The XRD pattern of the zeolite synthesized is presented in the fig 9 below. According to the data base of the International Zeolite Association, (AIZ, 2017), a zeolite Y is expressed by the presence of the crystalline phases at 2θ 6.18, 10.08, 15.58 and 18.58. These peaks are observed in the zeolite synthesized at 2θ 6.26, 10.17, 11.93, 15.63, 18.68, 23.59 and 31.19 and it fits well with standard zeolite. The small differences observed are attributed to the presence of impurities such as Fe^{2+} , Ti^{2+} and Ca^{2+} in the Akilbenza clay[36]. Similar results were also obtained for Zeolite Y from metakaolin and metakaolin residus in Brazil and from Elefun kaolinite clay in Nigeria [37, 38]

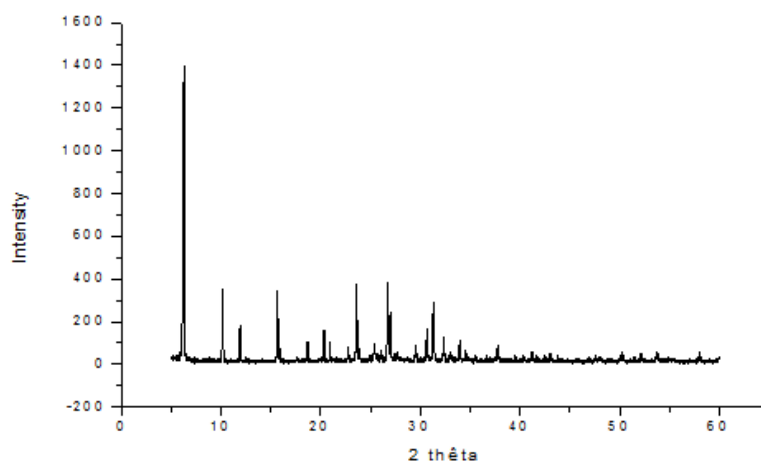


Fig 9: XRD spectral of the zeolite Y synthesized from Akilbenza clay.

The chemical composition of the Y-type zeolite obtained was determined for the purpose of identifying chemical elements assembled in its crystalline mesh. However it should be noted that a Y-type zeolite has aluminum and silica as its main chemical elements, and the Si/Al ratio is between 2 and 5 [3]. The results of the chemical composition's analysis of the zeolite obtained are shown in the table 6 below. The synthesized Y- type zeolite is rich in silica (54.67%) and aluminum (22.12%) which are considered as main elements. Other elements such as titanium and iron are minor elements and the proportion is low. Potassium, zirconium, sodium, manganese, calcium are in trace form. The Si/Al ratio of the zeolite is close to 2.47. Therefore the result obtained is in line with the chemical composition of a Y - type zeolite [14, 39].

Table 6: Chemical composition of zeolite Y

N°	Chemical element	Chemical composition (%)
1	Si	54.67
2	Al	22.12
3	Ti	15.76
4	Fe	4.32
5	K	0.87
6	Zr	0.77
7	Na	0.88
8	Ca	0.49
9	Y	0.02
10	Nb	0.06
11	los	0.04
12	Si/Al	2.47

The FTIR-ATR spectral of the zeolite obtained is presented in the fig 10. It shows the peaks at the wavelengths of 464.80, 798, 707.81, 970.1, 1652.83, 2370.70 and 3432 cm^{-1} . They represent respectively the stretching of Si-O-Al (464.80 and 707.81 cm^{-1}), Si-O (970.1 cm^{-1}), Si-OH and Al-OH (2370.29 and 3432 cm^{-1}). According to other studies, the peaks between 400 and 1600 cm^{-1} of this spectra represent the one of a zeolite Y [14, 40, 41]. The presence of the functional groups silanol and aluminol are due to the adsorption of water at the surface of the zeolite.

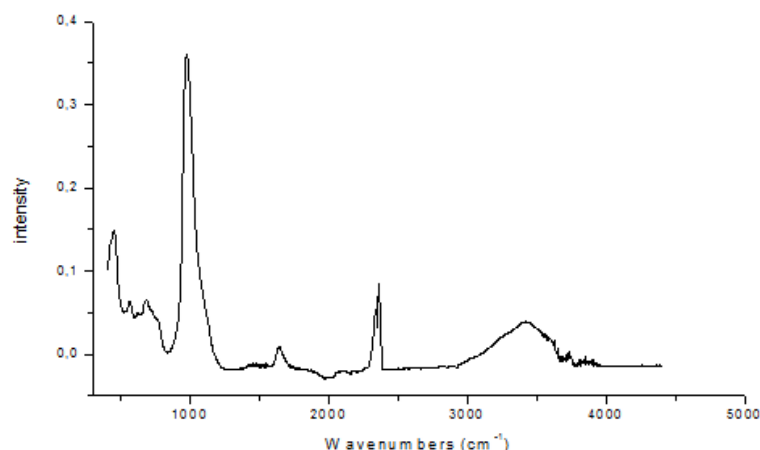


Fig 10 : ATR spectral of zeolite Y from Akilbenza clay

The analysis of the SEM images of this zeolite (Fig 11a) shows a clear octahedral structure which is formed. The analysis of the EDX spectral of this material (Fig 11b) at two areas shows that it is rich in silica and aluminum[41]. The intensity of the silica is higher than the one of alumina. This result confirms the chemical composition of this material obtained from XRF and SEM analysis.

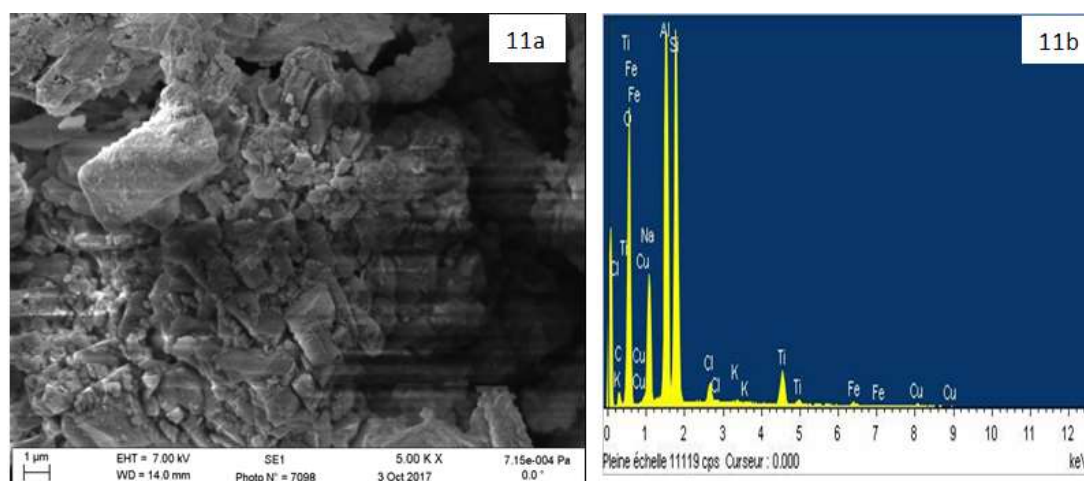


Fig 11: SEM Image (11a) and EDX (11b) spectral of zeolite Y from Akilbenza clay

The adsorption-desorption isotherm of N_2 on the synthesized zeolite is shown in Fig 12. This isotherm can be divided into three zones. The area between 0 and 0.1 P/P_0 has a slight concavity that reflects the formation of a single layer of nitrogen on the zeolite's surface. The result indicates that the adsorption of nitrogen at the surface of the material progressively build up to constitute a monolayer and thus covering the entire external surface of the pores of the zeolite. Zone 2 which lies between 0.1 and 0.9 of P/P_0 is linear and reflects the adsorption of nitrogen on this material on the initial monolayer. Zone 3 which ranges from 0.9 to 1 P/P_0 indicates the presence of nitrogen in the pores of the zeolite. The micro-capillary nitrogen thus constitutes a continuous phase. The desorption curve has the same shape like the one of adsorption. However, hysteresis is observed between 1 and 0.5 P/P_0 . This shows that the capillary condensation of nitrogen molecules in the pores of the zeolite is not reversible. This is an evidence that the zeolite synthesized has mesopores.

Fig 13 shows the distribution of pore volume as a function of its diameters. From the curve, it should be noted that the pore volume decreases with increase in diameter thereof. This figure has two parts, one between 0 and 5 nm (pore diameter) where the pore volume is high and another part between 5 and 115 nm where the pore volume tends to zero. This result shows that the synthesized zeolite is rich in micro and meso pores. Macropores are not existing within this crystalline structure. Moreover, according to fig 13, the cumulative pore volume decreases with increase in pore diameter until it is annulled around 150 nm. This curve has a high density of cumulative volume between 0 and 10 nm. Also, it shows the strong presence of micropores in the zeolite. Therefore, the zeolite contains more micropores than mesopores. The measurement of the average pore diameter by BJH gave 10.2074 nm and the cumulative

pore volume is 0.0525 cm^3 (table 7). The result confirms that obtained by the adsorption isotherm and SEM.

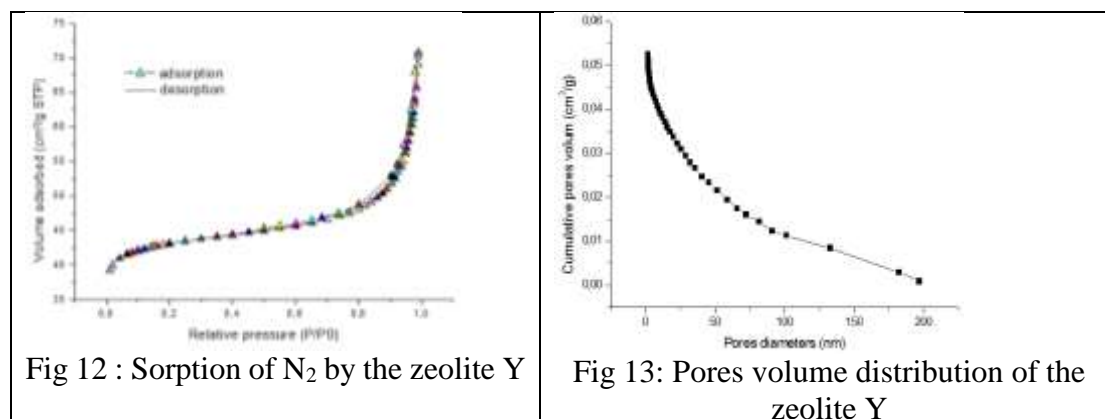


Fig 13: Pores volume distribution of the zeolite Y

Parameters	Value
AREA (m²/g)	
Single point Surface Area at P/P ₀ 0.20069150	149.88
BET Surface Area	16
	146.74
	64
BJH Adsorption Cumulative Surface Area of pores	20.584
	5
VOLUME (cm³/ g)	
Single point Total pore volume of pores less than 156.3257 nm Diameter at P/P ₀ 0.98746794	0.1095
	40
BJH Adsorption Cumulative Pore Volume of pores between 1.7 and 300 nm Diameter	0.0525
	29
PORE SIZE (nm)	
Average pore Diameter (4 v/A by BET)	2.9858
BJH Adsorption Average Pore Diameter (4V/A)	10.207
	4

Influence of the crystallization time on the synthesis of the zeolite Y

The XRD pattern of the samples of zeolite Y obtained during the crystallization times from 1 to 4 days of synthesis are presented in the fig 14 below. According to this figure, no peaks showing the synthesis of zeolite are visible during the first day of crystallization. This indicates that new linkages between silica and alumina groups are not yet well established. On the second day, new peaks appear, the most intense are at $2\theta = 6.16; 10.15; 23.56$ and 31.23 . They indicate the initialization of a new crystal formation. All peaks obtained on the second day reappear on the third day with a higher intensity and tend to stabilize on the fourth day. Most intense peaks obtained on the fourth day are at $2\theta = 6.26, 10.17, 11.93, 15.63, 18.68, 23.59$ and 31.29 . All peaks thus obtained from the second to the fourth day of crystallization compare well with

those of a Y - type zeolite [42, 43]. From these results, we can mention that a Y - type zeolite' synthesis using this clay material requires four days of crystallization and that increase in crystallization time increases the growth of the crystal. These results are in agreement with with some works in literature [44, 45]. However, they do not agree with a recent study carried out in 2018 which reported the synthesis of zeolite Y from kaolin Bangka within 30h [15]. The difference between these two studies may be attributed to the degree of cristalinity in Akilbenza kaolin and the quality of metakaolinization carried out.

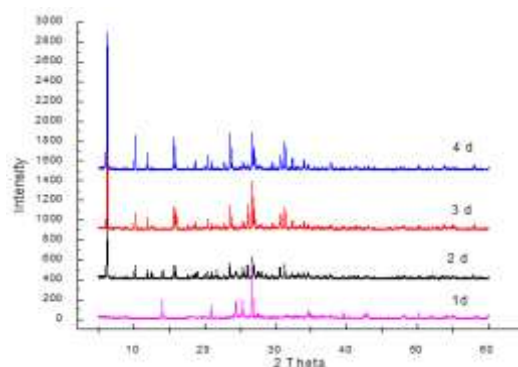


Fig 14: XRD pattern of zeolite Y from Akilbenza clay during 1, 2, 3 and 4 day of crystallization time

Synthesized zeolite samples' FTIR-ATR spectra during 1, 2, 3 and 4 days are shown in figure 15 below. From them, we notice the presence of peaks that range from 400 to 1200 cm^{-1} . They represent Si-O-Si (970.099 cm^{-1}) and Si-O-Al ($464, 798, 707.805 \text{ cm}^{-1}$) functions. those peaks indicate the Y zeolite's formation [46]. The result shows that during the first day of crystallization, basic chemical bonds on which the growth of the crystal will be done are formed. That is why the same functional groups are present in the other FTIR-ATR spectra during the other days of crystallization. The FTIR-ATR spectrum's interpretation of zeolites synthesized during 1, 2, 3 and 4 days of crystallization shows that favourable chemical functions for crystal growth are stable as from the second day of crystallization as specified in figure 15 below.

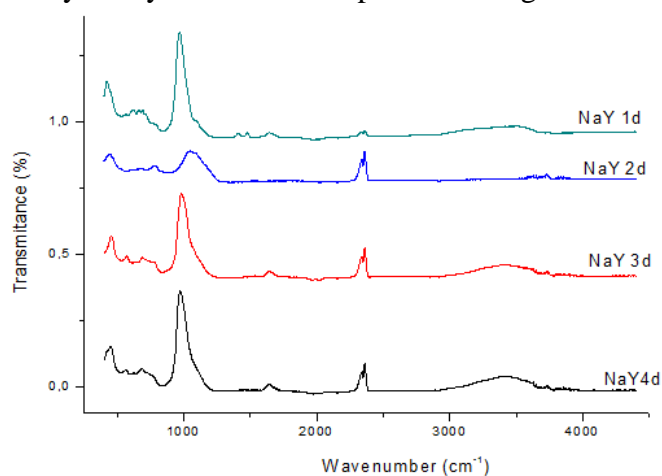


Fig 15 : FTIR-ATR spectra of zeolite Y from Akilbenza clay during 1, 2, 3 and 4 day of crystallization time

The chemical composition of each product obtained for crystallization times of 1, 2, 3 and 4 days together with the XRF analysis are shown in the table 8. The elements present with high proportions are silica and alumina. Titanium and iron atoms are there in low fractions. The proportion of other elements such as potassium, zirconium, sodium, calcium, yttrium, and niobium are lowest. The ratio of Si/Al obtained from those materials are 1.95 (day1); 2.78 (day2), 2.81 (day3) and 2.47 (day4). This result can be explained by the fact that, during the first day, the crystallization time which was supposed to allow the stabilization of chemical bonds is not yet reached. It is for this reason that a value of the Si/Al ratio which is not close to that of a Y-type zeolite was obtained, but however from the second day until the fourth day of crystallization, this value of the ratio Si/Al is similar to that of zeolite Y [47]. This result shows that, the zeolite Y has been effectively synthesized and from the second day of crystallization, the zeolite obtained has a trend to be stabilized and the crystal is more rigid. This result is in agreement with the one obtained from the XRD analysis of these materials. This shows that the crystallization time has an effect on the chemical composition of the zeolite synthesised.

Table 8 : Chemical composition of zeolite obtained on 1, 2, 3 and 4 days of crystallization

N°	Chemical element	NaY 1d	NaY 2d	NaY 3d	NaY 4d
1	Si	42.11	59.68	58.99	54.67
2	Al	21.55	21.43	20.97	22.12
3	Ti	28.89	13.19	13.71	15.76
4	Fe	5.26	3.54	3.13	4.32
5	K	0.24	0.63	0.75	0.87
6	Zr	1.23	0.63	0.70	0.77
7	Na	0.18	0.23	0.80	0.88
8	Ca	0.30	0.60	0.50	0.49
9	Y	0.03	0.02	0.02	0.02
10	Nb	0.05	0.05	0.05	0.06
11	los	0.16	0.63	3.38	0.04
12	Si/Al	1.95	2.78	2.81	2.47

The SEM images of the zeolite obtained during the crystallization times of 1, 2, 3 and 4 day are presented in the fig16. This result shows that, during the first day, the zeolite obtained does not show a particular form. But from the second day, there is an appearance of an octahedral form. This is very precise with increasing crystallization time. On the fourth day, the octahedral form obtained is well established. This shows that crystallization time has an effect on the morphology of the zeolite. With an increase of the crystallization time, the crystalline form is well established and indicates the stability of the crystalline form.

The observation of the surface of those materials at any given crystallization time shows that, during the first day, the surface of this material is not porous. But from the second day of crystallization, there is an appearance of pores with different diameters. The sizes of these pores decrease with an increase in the crystallization time as it is shown in the image obtained on the third day. That is why during the fourth day, these pore sizes

further grow small. This is explained by the fact that, the growth of the crystal occupies progressively wide spaces within the crystalline structure with the crystalline time.

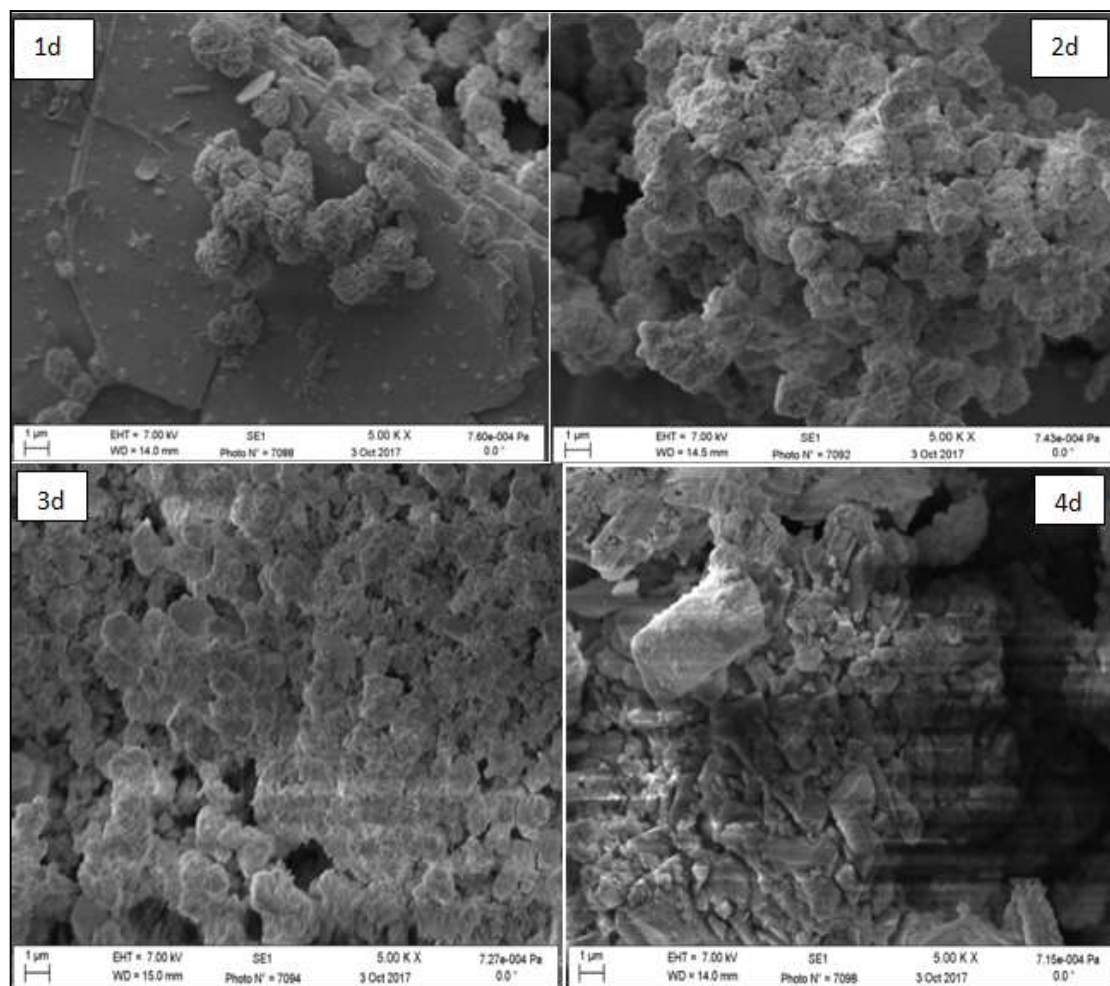


Figure 16: SEM Images of zeolite Y from Akilbenza clay during 1, 2, 3 and 4 day of crystallization time.

The analysis of the EDX spectral of the zeolite obtained during 1, 2, 3 and 4 days of the crystallization times (fig 17) shows that all these materials are mainly rich in silica and alumina. The chemical elements such as iron and titanium have lower peak intensities. This result is in conformity with the XRF of these materials. According to the second spectral, the intensity of the silica atom is higher than that of the alumina atom. From the second day, this intensity of the silica atom looks double compared to that of alumina. The same observation is made for the third and fourth day. This result shows that from the second day of crystallization, if the ratio Si/Al is taken into consideration, the product obtained is zeolite Y [7]. This result confirms the one obtained from the XRF of those materials.

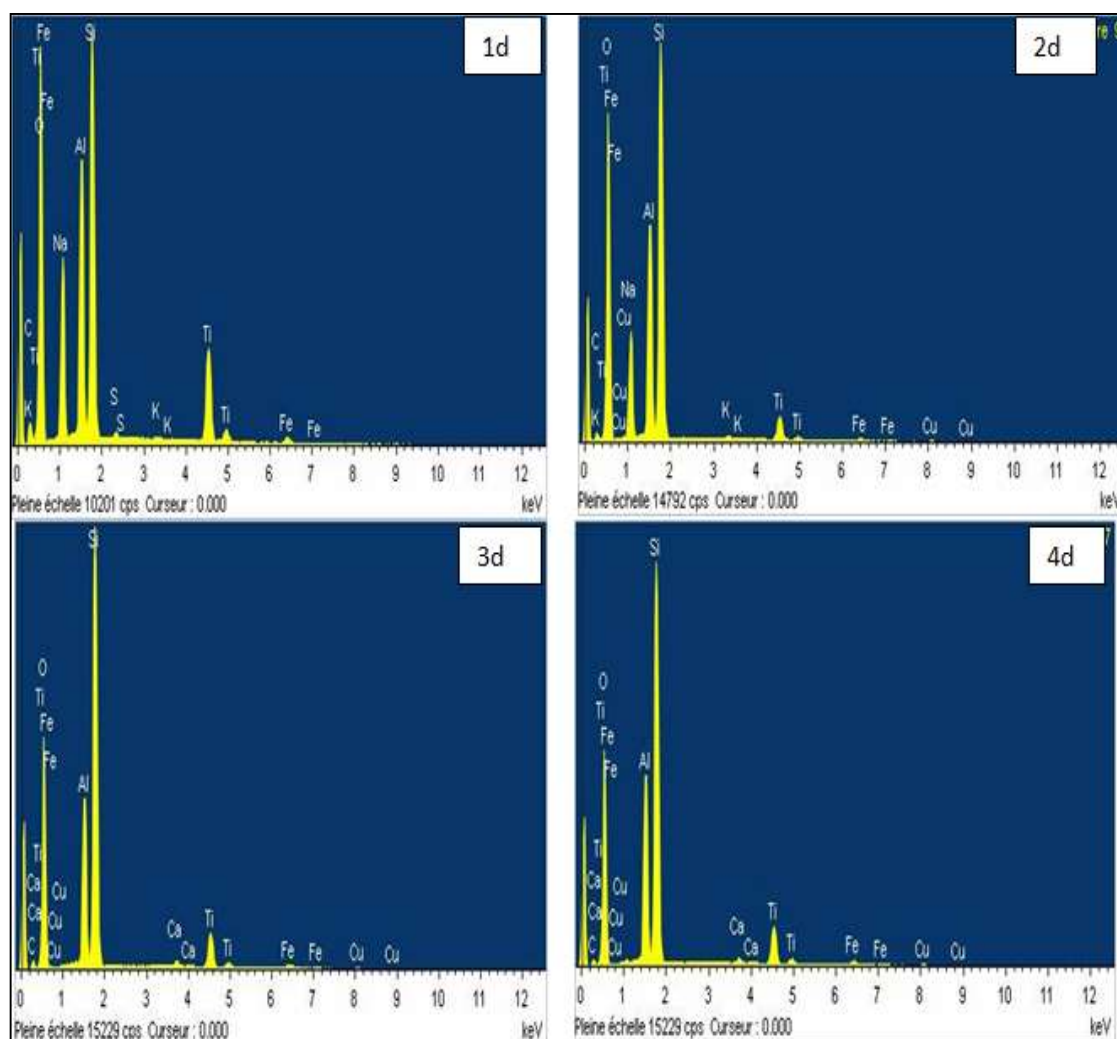


Fig 17: EDX pattern of zeolite Y from Akilbenza clay during 1, 2, 3 and 4 day of crystallization time

CONCLUSION

At the end of this work, it can be ascertained that a pure zeolite was synthesized from the clay of Akilbenza. A zeolite Y was obtained at a crystallization time of 4 days, a crystallization temperature of 110°C and at the ageing time of 24 h. The study of the influence of crystallization time shows that at least two days of crystallization is required for this synthesis and the growth of the crystal increases with crystallization time. This work shows how the clay from Akilbenza can be used as a reference for the synthesis of the zeolite Y.

REFERENCES

- [1] X. Querol, F. Plana, A. Alastuey, A. López-Soler, Synthesis of Na-zeolites from fly ash, *Fuel*, 76 (1997) 793-799.
- [2] A. Chaisena, K. Rangriwatananon, Synthesis of sodium zeolites from natural and modified diatomite, *Materials letters*, 59 (2005) 1474-1479.

- [3] D. Georgiev, B. Bogdanov, K. Angelova, I. Markovska, Y. Hristov, Synthetic zeolites–Structure, classification, current trends in zeolite synthesis, in: Economics and Society Development on the Base of Knowledge: International Scientific Conference, 2009.
- [4] T.T. Walek, F. Saito, Q. Zhang, The effect of low solid/liquid ratio on hydrothermal synthesis of zeolites from fly ash, *Fuel*, 87 (2008) 3194-3199.
- [5] H. Mimura, K. Yokota, K. Akiba, Y. Onodera, Alkali hydrothermal synthesis of zeolites from coal fly ash and their uptake properties of cesium ion, *Journal of nuclear Science and Technology*, 38 (2001) 766-772.
- [6] J. Cejka, A. Corma, S. Zones, *Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications*, John Wiley & Sons, 2010.
- [7] B.A. Holmberg, H. Wang, Y. Yan, High silica zeolite Y nanocrystals by dealumination and direct synthesis, *Microporous and Mesoporous Materials*, 74 (2004) 189-198.
- [8] A. Arafat, J. Jansen, A. Ebaid, H. Van Bekkum, Microwave preparation of zeolite Y and ZSM-5, *Zeolites*, 13 (1993) 162-165.
- [9] Y. Wang, F. Lin, W. Pang, Ion exchange of ammonium in natural and synthesized zeolites, *Journal of Hazardous Materials*, 160 (2008) 371-375.
- [10] J. Zhu, Y. Cui, Y. Wang, F. Wei, Direct synthesis of hierarchical zeolite from a natural layered material, *Chemical Communications*, (2009) 3282-3284.
- [11] G.E. Christidis, H. Papantoni, Synthesis of FAU type zeolite Y from natural raw materials: hydrothermal SiO₂-Sinter and Perlite glass, *The open mineralogy journal*, 2 (2008).
- [12] E. Johnson, S.E. Arshad, Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: a review, *Applied Clay Science*, 97 (2014) 215-221.
- [13] R.E. Grim, *Applied clay mineralogy*, (1962).
- [14] A. Kovo, O. Hernandez, S. Holmes, Synthesis and characterization of zeolite Y and ZSM-5 from Nigerian Ahoko Kaolin using a novel, lower temperature, metakaolinitization technique, *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009) 6207-6212.
- [15] Y. Bai, W. Wu, X. Bian, Dynamic synthesis route of zeolite Y with kaolin to improve yield, *Green Processing and Synthesis*, 7 (2018) 23-29.
- [16] G. Sun, Y. Liu, J. Yang, J. Wang, Seeded synthesis of small polycrystalline NaY zeolite membrane using zeolite structure-directing agent and its pervaporation performance, *Journal of Porous Materials*, 18 (2011) 465-473.
- [17] M.M. Htay, M.M. Oo, Preparation of Zeolite Y catalyst for petroleum cracking, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 48 (2008) 114-120.
- [18] M. Hajjaji, S. Kacim, A. Alami, A. El Bouadili, M. El Mountassir, Chemical and mineralogical characterization of a clay taken from the Moroccan Meseta and a study of the interaction between its fine fraction and methylene blue, *applied clay science*, 20 (2001) 1-12.
- [19] E. Horváth, R.L. Frost, É. Makó, J. Kristóf, T. Cseh, Thermal treatment of mechanochemically activated kaolinite, *Thermochimica Acta*, 404 (2003) 227-234.
- [20] M.-q. Jiang, Q.-p. Wang, X.-y. Jin, Z.-l. Chen, Removal of Pb (II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay, *Journal of Hazardous Materials*, 170 (2009) 332-339.
- [21] M.-q. Jiang, X.-y. Jin, X.-Q. Lu, Z.-l. Chen, Adsorption of Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Cu (II) onto natural kaolinite clay, *Desalination*, 252 (2010) 33-39.

- [22] A. Sari, M. Tuzen, D. Citak, M. Soylak, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay, *Journal of Hazardous Materials*, 149 (2007) 283-291.
- [23] A.K. Panda, B.G. Mishra, D.K. Mishra, R.K. Singh, Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 363 (2010) 98-104.
- [24] C. Quintelas, Z. Rocha, B. Silva, B. Fonseca, H. Figueiredo, T. Tavares, Removal of Cd (II), Cr (VI), Fe (III) and Ni (II) from aqueous solutions by an E. coli biofilm supported on kaolin, *Chemical Engineering Journal*, 149 (2009) 319-324.
- [25] Y.-h. Hu, X.-w. Liu, Chemical composition and surface property of kaolins, *Minerals Engineering*, 16 (2003) 1279-1284.
- [26] R.L. Frost, A.M. Vassallo, The dehydroxylation of the kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy, *Clays and Clay minerals*, 44 (1996) 635-651.
- [27] B.J. Saikia, G. Parthasarathy, Fourier transform infrared spectroscopic characterization of kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India, *Journal of Modern Physics*, 1 (2010) 206.
- [28] P.S. Nayak, B. Singh, Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR, *Bulletin of Materials Science*, 30 (2007) 235-238.
- [29] M. Eloussaief, N. Kallel, A. Yaacoubi, M. Benzina, Mineralogical identification, spectroscopic characterization, and potential environmental use of natural clay materials on chromate removal from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, 168 (2011) 1024-1031.
- [30] K. Konan, C. Peyratout, A. Smith, J.-P. Bonnet, S. Rossignol, S. Oyetola, Comparison of surface properties between kaolin and metakaolin in concentrated lime solutions, *Journal of colloid and interface science*, 339 (2009) 103-109.
- [31] T. Cheng, M. Lee, M. Ko, T. Ueng, S. Yang, The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer, *Applied Clay Science*, 56 (2012) 90-96.
- [32] B.R. Ilić, A.A. Mitrović, L.R. Miličić, Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin, *Hemijaska industrija*, 64 (2010) 351-356.
- [33] B. Sabir, S. Wild, J. Bai, Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review, *Cement and concrete composites*, 23 (2001) 441-454.
- [34] M. Murat, Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. I. Preliminary investigation on metakaolinite, *Cement and Concrete Research*, 13 (1983) 259-266.
- [35] M. Lenarda, L. Storaro, A. Talon, E. Moretti, P. Riello, Solid acid catalysts from clays: Preparation of mesoporous catalysts by chemical activation of metakaolin under acid conditions, *Journal of colloid and interface science*, 311 (2007) 537-543.
- [36] Y. Krisnandi, I. Parmanti, R. Yunarti, R. Sihombing, I. Saragi, Synthesis and Characterization of Zeolite NaY from kaolin Bangka Belitung with variation of synthesis composition and crystallization time, in: *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, 2018, pp. 012043.
- [37] L.B. Bortolatto, R.A.B. Santa, J.C. Moreira, D.B. Machado, M.A.P. Martins, M.A. Fiori, N.C. Kuhnen, H.G. Riella, Synthesis and characterization of Y zeolites from alternative silicon and aluminium sources, *Microporous and Mesoporous Materials*, 248 (2017) 214-221.

- [38] A. Ayoola, F. Hymore, M. Ojewumi, O.J. Uwoghien, Effects of Sodium Hydroxide Concentration on Zeolite Y Synthesized from Elefun Kaolinite Clay in Nigeria, *International Journal of Applied Engineering Research*, 13 (2018) 1536-1536.
- [39] Y.K. Krisnandi, I.R. Saragi, R. Sihombing, R. Ekananda, I.P. Sari, B.E. Griffith, J.V. Hanna, Synthesis and Characterization of Crystalline NaY-Zeolite from Belitung Kaolin as Catalyst for n-Hexadecane Cracking, *Crystals*, 9 (2019) 404.
- [40] E. Drag, A. Miecznikowski, F. Abo-Lemon, M. Rutkowski, Synthesis of A, X and Y zeolites from clay minerals, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1985, pp. 147-154.
- [41] P. Krongkrachang, P. Thungngern, P. Asawaworarit, N. Hounkamhang, A. Eiad-Ua, Synthesis of Zeolite Y from Kaolin via hydrothermal method, *Materials Today: Proceedings*, 17 (2019) 1431-1436.
- [42] H. Faghihian, N. Godazandeha, Synthesis of nano crystalline zeolite Y from bentonite, *Journal of Porous Materials*, 16 (2009) 331-335.
- [43] M. Htay, M.M. Oo, Preparation of Zeolite Y catalyst for petroleum cracking, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 48 (2008) 114-120.
- [44] X. Zhang, D. Tong, W. Jia, D. Tang, X. Li, R. Yang, Studies on room-temperature synthesis of zeolite NaA, *Materials Research Bulletin*, 52 (2014) 96-102.
- [45] C.R. Melo, H.G. Riella, N.C. Kuhnen, E. Angioletto, A.R. Melo, A.M. Bernardin, M.R. da Rocha, L. da Silva, Synthesis of 4A zeolites from kaolin for obtaining 5A zeolites through ionic exchange for adsorption of arsenic, *Materials Science and Engineering: B*, 177 (2012) 345-349.
- [46] S. Ferchiche, J. Warzywoda, A. Sacco Jr, Direct synthesis of zeolite Y with large particle size, *International Journal of Inorganic Materials*, 3 (2001) 773-780.
- [47] E.I. Basaldella, R. Bonetto, J.C. Tara, Synthesis of NaY zeolite on preformed kaolinite spheres. Evolution of zeolite content and textural properties with the reaction time, *Industrial & engineering chemistry research*, 32 (1993) 751-752.