



Fiche : Synthèse de zéolithe

Table des matières

1	Introduction	1
2	Protocole	1
2.1	Matériel nécessaire	1
2.2	Protocole	2
2.2.1	Synthèse de la zéolithe	2
2.2.2	Etude de l'absorption de la zéolithe	2
3	Résultats	2
3.1	Absorption du colorant par la zéolithe	2
3.2	Structure DRX	2
4	Autour de la manipulation	4
4.1	La réaction de synthèse des zéolithes	4
4.2	Intérêt des MOFs	4
4.3	Adsorption de colorant	4
4.4	Structure cristallographique de la ZIF-8	6

1 Introduction

Cette manipulation tirée de [1] présente la synthèse d'une zéolithe (MoF), la ZIF-8. L'article place cette manipulation en 1ère année post-bac. Elle pourrait s'inscrire dans un montage portant sur les matériaux et la caractérisation de ceux-ci ou dans un montage portant sur l'utilisation du spectromètre UV. On discutera de l'intérêt que peut avoir la ZIF-8 dans la partie autour de la manipulation.

Gestes manipulateurs : Préparation de solution, lancement de réaction, utilisation d'une centrifugeuse, lavage, utilisation du spectromètre UV-Vis, traitement de données, utilisation du logiciel Vesta.

2 Protocole

2.1 Matériel nécessaire

En plus du Tableau 1, il faudra disposer d'une étuve pouvant monter à 373 K et d'une centrifugeuse (pouvant avoir des vitesses de rotation de 2000 rpm).

Produit	Concentrations	M (g.mol ⁻¹)	Remarques
nitrate de zinc hexahydrate	95%	297.49	H272 - H302 - H315 - H319 - H335 - H410 CMR (H302 - H314 - H351 - H360Df) H280 - H314 - H331 - H410 + odeur
2-méthylimidazole		82.1	
hydroxyde d'ammonium (ammoniac)			
ethanol		0.4 mg.L ⁻¹	H302 - H314
bleu de méthyle		227.58	
ZIF-8			

TABLE 1 – Produits nécessaires

2.2 Protocole

2.2.1 Synthèse de la zéolithe

- On ajoute dans un erlenmeyer de 25 mL **0.594 g** (2 mmol) de nitrate de zinc hexahydrate avec **4 mL** d'eau distillée.
- Préparer dans un erlenmeyer de 25 mL une solution avec **0.328 g** (4 mmol) de 2-méthylimidazole et **3 mL** d'hydroxyde d'ammonium.
- mélanger les deux solutions et agiter pendant 2 min (jusqu'à solubilisation).
- Ajouter la solution de nitrate de zinc dans celle de 2-méthylimidazole. *Remarque : Peser la 2-méthylimidazole dans un pillulier sous la hotte, et bien manipuler l'ammoniac sous la hotte aussi*
- La zéolithe va se former instantanément. Agiter pendant 2 min pour bien tout faire réagir.
- On récupère le solide par centrifugation à 2000 rpm pendant 3 min.
- Laver deux fois avec **15 mL** l'éthanol froid.
- Enlever le surnageant.
- Peser le solide
- Mettre à sécher à l'étuve à 373 K (100°C) pendant une heure.
- Peser. On peut éventuellement faire un IR avant après pour comparer.

2.2.2 Etude de l'absorption de la zéolithe

- Préparer une solution de bleu de méthyle (ou utiliser une solution déjà prête à une concentration de 0.4 mg.mL⁻¹).
- Introduire dans une fiole jaugée **10 mL** de la solution de bleu de méthyl dans laquelle on a placé **20 mg** de ZIF-8 commercial (ou qu'on a synthétisé?).
- Préparer 4 suspensions différentes.
- Laisser agiter la première suspension pendant **1 min**, la seconde **5 min**, la troisième **10 min** et la dernière pendant **20 min**.
- Enlever la zéolithe en filtrant.
- Faire une dilution par 10 pour avoir une absorbance inférieure à 1.
- Réaliser les spectres UV-Vis des filtrats dans la gamme 200-800 nm

3 Résultats

3.1 Absorption du colorant par la zéolithe

On a pu tracer les spectres UV des différentes solutions dans différentes conditions de temps de mélange **1**.

On voit bien qu'en présence de zéolithe on a une diminution de l'absorption en fonction du temps de mélange. Il faudrait utiliser la loi de Beer-Lambert pour quantifier cela et vérifier ou non la loi énoncée par la suite. Attention, on peut noter qu'à cet instant, la ZIF-8 n'est pas sèche.

3.2 Structure DRX

Nous avons pu réaliser dans le courant de l'année un diffractogramme de la poudre que nous avons obtenues après les phases de synthèses. La figure obtenue est présentée Fig. 2.

Nous pouvons voir que comme sur la Fig. 9, nous avons un maximum d'intensité autour de $2\theta = 17$. Il semblerait que l'on retrouve les massifs de pics autour de 25 et 30. Au global, nous retrouvons l'allure générale du spectre. Il

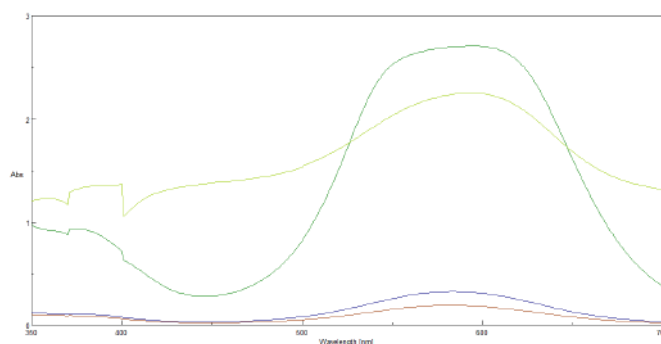


FIGURE 1 – Courbes d'absorption UV (vert foncé) Après 1 min sans dilution (vert clair) Sans zéolithe dilué (bleu) Après 1 min dilué (marron) Après 20 min dilué

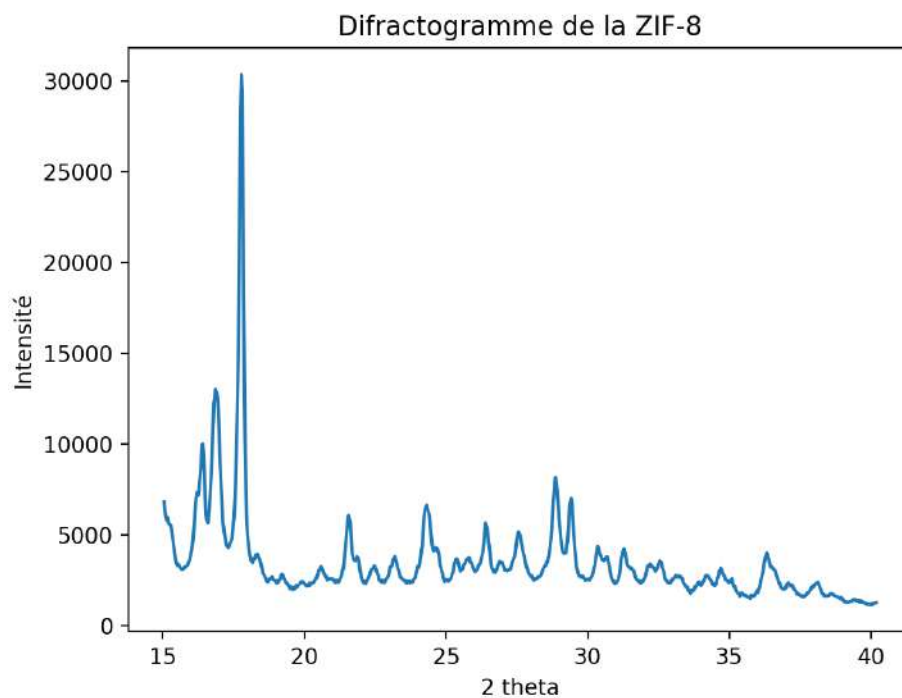


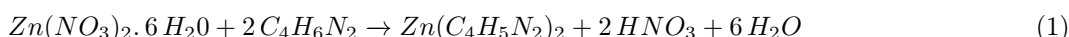
FIGURE 2 – Diffractogramme de la poudre obtenue

semble donc que nous ayons réussi à synthétiser la bonne zéolithe néanmoins, il semblerait qu'il y ait autre chose de par les autres pics observés. Cela pourrait être dû à des sels de zinc, d'imidazole cristalline ou autre. Des phases de purifications à pourraient être envisagées. *Proposition de Vincent Wieczny* : faire des lavages à l'eau.

4 Autour de la manipulation

4.1 La réaction de synthèse des zéolithes

L'équation de la réaction est :



On se place dans des conditions stoechiométriques. La quantité théorique de ZIF-8 formée devrait être de 2 mmol. L'article fait part d'un rendement de 34%. On peut représenter schématiquement cette réaction comme dans la Fig. 3.

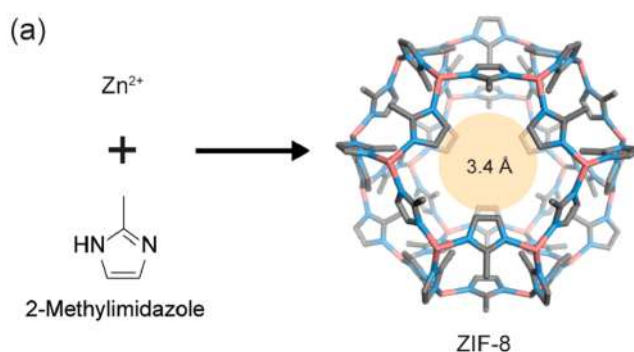


FIGURE 3 – Schéma de synthèse de la zéolithe [1]

4.2 Intéret des MOFs

Les metal-organic frameworks sont des composés cristallins constitués d'espèces organiques polyfonctionnelles et d'ions métalliques. Ces différents éléments sont reliés par des liaisons de coordination. La possibilité de pouvoir contrôler la porosité et la structure en fonction dépendante des composés a rendu ces matériaux particulièrement intéressants et étudiés les deux dernières décennies. Leur stabilité thermique le rend compatible avec de nombreuses applications industrielles : catalyse (pour le craquage des hydrocarbures par exemple), stockage ou autre. Ils sont également utilisés en chimie fine car ils permettent de délivrer des molécules ou faire de l'imagerie.

Les ZIF ou zeoliti imidazole frameworks sont une classe de MOFs. Leur structure, des tétraèdres d'ions métalliques liés par des imidazoles (ou assimilés), s'approche de celle des zéolithes d'aluminosilicates d'où leur nom.

L'intérêt de la manipulation est de synthétiser cette zéolithe et de caractériser ses propriétés absorbantes par rapport à un colorant. En effet, 2% des colorants utilisés chaque année finissent dans l'eau des rivières ou dans des canalisations provoquant des pollutions aux colorants. Il s'agit d'un enjeu environnemental important de nos sociétés. Plusieurs méthodes ont été envisagées : adsorption, dégradation, précipitation, osmose, néanmoins la plus efficace reste l'adsorption. C'est dans ce cadre là que la zéolithe a attiré l'attention de par sa stabilité, sa porosité et sa facilité de synthèse.

4.3 Adsorption de colorant

On va utiliser ici un colorant modèle, le bleu de méthyle dont la structure est présentée dans la Fig. 4.

En regardant les tailles, on se rend compte que la taille des pores de la zéolithe est inférieure à la taille d'une molécule de colorant. Néanmoins, les interactions fortes en les ions Zn^{2+} et les ions SO_3^- du bleu de méthyle permettent l'adsorption du colorant à la surface et ainsi de les retirer de l'eau (voir Fig. 5). On pourrait remplacer le bleu de méthyle par de l'iode.

On s'intéresse ici à l'évolution de l'absorption en fonction du temps de mélange. Cette évolution est montrée dans la Fig. 6 tirée de [1].

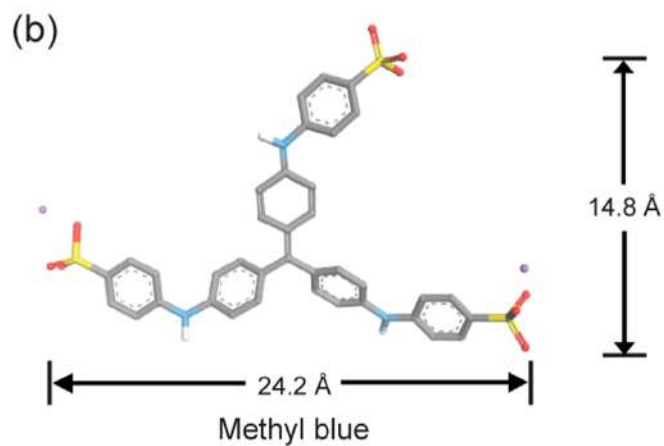


FIGURE 4 – Structure du bleu de méthyle, source : [1]

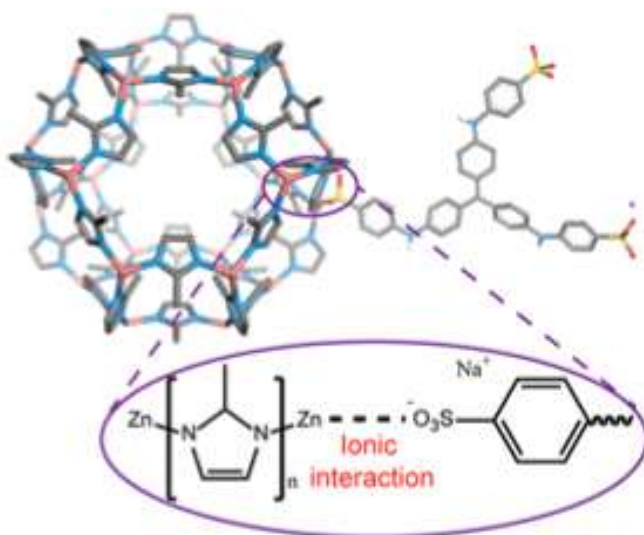


FIGURE 5 – Interaction entre ZIF-8 et bleu de méthyle, source : [1]

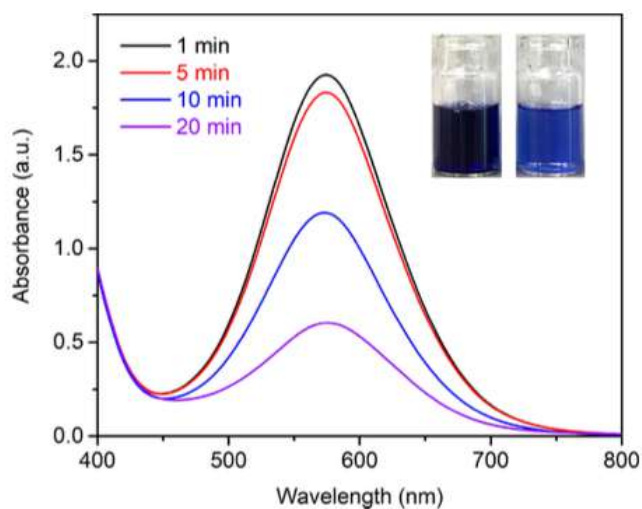


FIGURE 6 – Evolution de l'absorbance en fonction du temps de mélange, source : [1]

On voit que plus le temps de mélange est long plus l'absorbance de la solution diminue. L'absorbance étant liée à la concentration par la loi de Beer-Lambert on en déduit que la quantité de colorant diminue. On peut essayer de quantifier le coefficient d'adsorption :

$$Q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (2)$$

On utilise des concentrations molaires. Q_t est donc en $\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$. C_0 correspond à la concentration initiale en colorant, C_t à la concentration après un temps de mélange t et m , la masse de zéolithe.

En utilisant un modèle d'adsorption avec une cinétique du second ordre, on a :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (3)$$

Où k_2 est la constante de vitesse de l'adsorption (second ordre), Q_e la capacité d'adsorption à l'équilibre. $h = k_2 Q_e^2$ correspond à la vitesse d'adsorption initiale. En traçant $\frac{t}{Q_t} = f(t)$ on peut remonter aux différentes valeurs caractéristiques de l'adsorption. Les résultats sont présentés dans la Fig. 7.

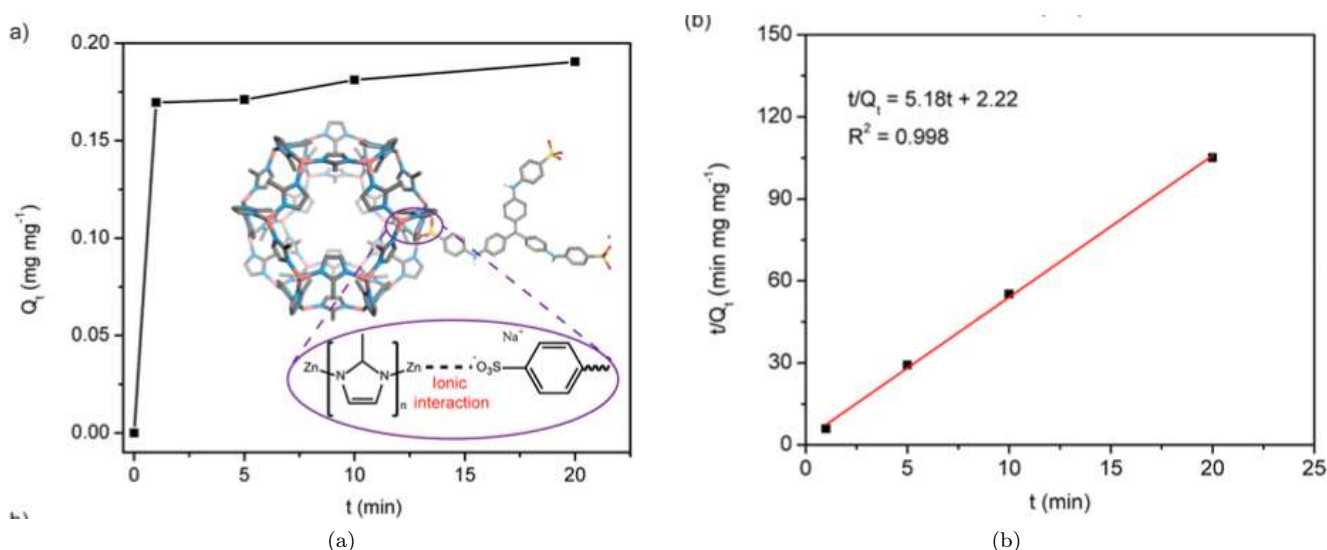


FIGURE 7 – Résultats de l'étude d'adsorption du colorant, source : [1]

A partir de cela il est possible de remonter aux différentes valeurs :

- $Q_e = 0.193 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$ (ce qui est proche de la valeur à 20 min).
- $k_2 = 12.1 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.
- $h = 0.45 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

4.4 Structure cristallographique de la ZIF-8

Le protocole initial permet de mettre en place une introduction à la caractérisation par DRX de la zéolithe. Dans le cadre de l'agrégation il n'est pas possible de faire cela, néanmoins on peut introduire Vesta, un logiciel de modélisation, aux élèves. En effet, on peut trouver les données cristallographiques de la ZIF-8 et simuler le spectre DRX avec ce logiciel. Pour cela :

- Ouvrir le fichier cif avec le logiciel Vesta et bien visualiser la structure (voir Fig. 8).
- Aller dans l'onglet *Utilities* et aller dans *Powder Diffraction Pattern*
- Clicker sur *Calculate*.
- Observer le résultat (voir Fig. 8) et comparer aux résultats de l'article Fig. 9

On peut voir qu'on a des similitudes entre le spectrogramme qu'on a simulé et les spectrogrammes de l'article. En effet on retrouve la bande d'intensité importante vers 16 degrés et la forme générale.

Remarque : Pour rapprocher nos simulations de ce qui est fait dans l'article, on peut créer une supercell et calculer le powder diffraction pattern pour non pas un cristal mais pour plusieurs ce qui se rapproche plus de la réalité (voir Fig. 10). (pour cela, aller dans *Edit*, *Edit data*, *Unit cell*, *Transform*, *Modifier les coefficients de la matrice (exemple en 3x3x3, Ok, Apply)*). Je conseille de le faire si on connaît un peu le logiciel et uniquement s'il y a le temps.

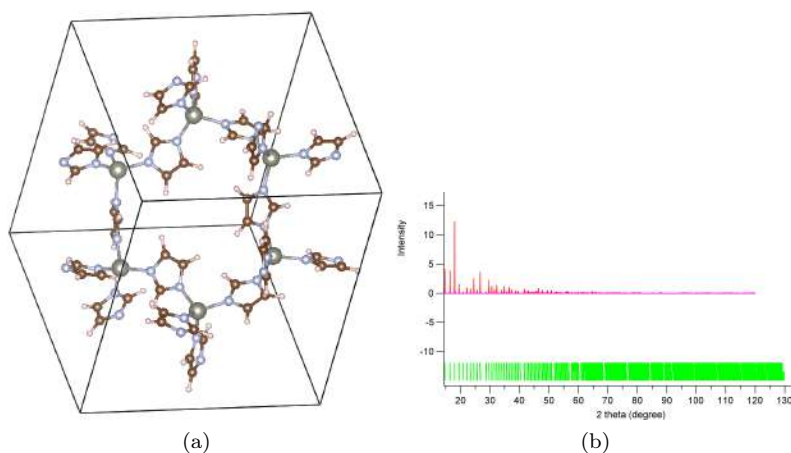


FIGURE 8 – (a) Visualisation de la ZIF-8 sur Vesta (b) powder diffraction pattern calculé.

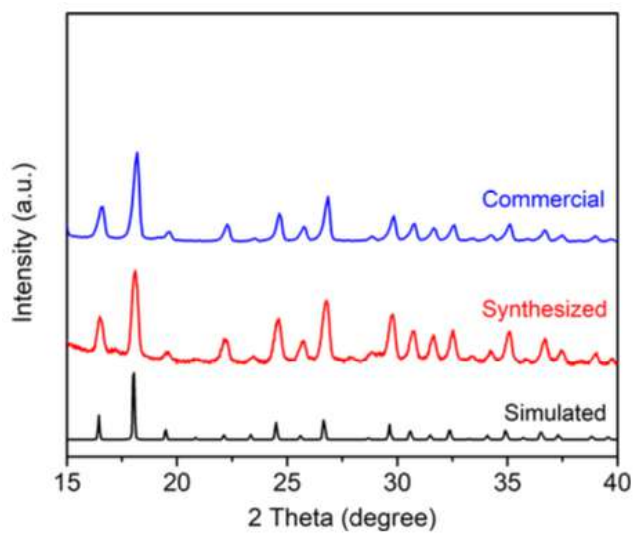


FIGURE 9 – PXRD patterns de ZIF-8, source : [1]

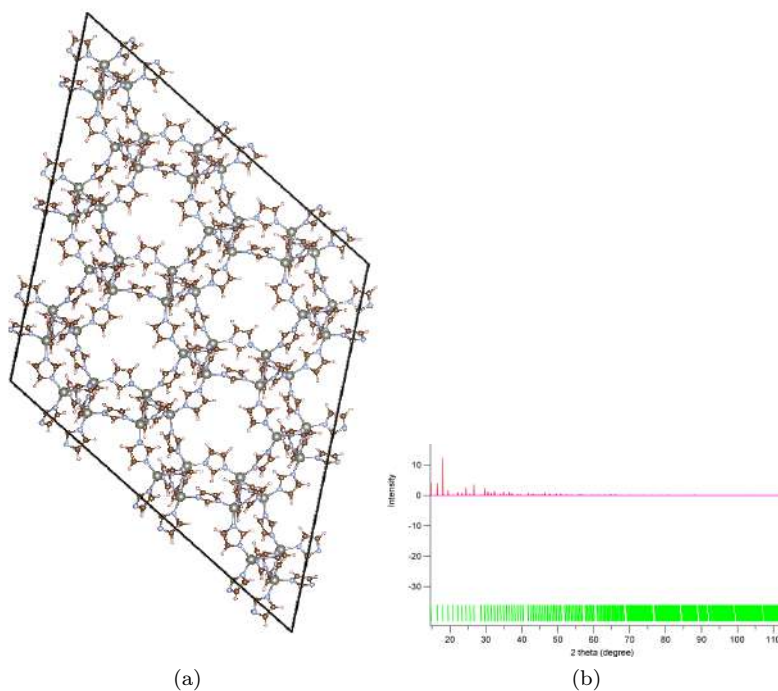


FIGURE 10 – Simulations avec une supercell

Références

- [1] Youdong Cheng, Dongchen Shi, Yi Di Yuan, and Dan Zhao. Facile Synthesis of a Metal–Organic Framework for Removal of Methyl Blue from Water : First-Year Undergraduate Teaching Lab. *Journal of Chemical Education*, 97(11) :4145–4151, November 2020. Publisher : American Chemical Society.