

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : science et génie de l'environnement

Intitulé du mémoire

Master 2

**Zéolithization des argiles et leurs applications aux
treatment des eaux**

Présenté par :

Fettal Rafika

Ben Cherif Ghania

Encadré par :

Mr.Z.Benmammer

Année universitaire 2019/2020

Remerciements

Merci louange à dieu qui nous a donné la courage ,la puissance ,et la patience pour terminer ce modeste travail . Nous tenons à remercier particulièrement monsieur le professeur à l'université de BLIDA « Z.BENMAMMAR »,notre encadreur pour nous avoir bien suivi durant notre travail et de nous faire profiter de son savoir, ainsi de ses conseil ,et pour toute laide ,les remarques constructivistes qui nous ont permet d'améliorer ce travail , et qui grâce à lui nous avons pu réaliser nos objectifs.

Nous précieux-remerciements vont au président et membres de jury pour l'honneur qu'ils nous ont donné en acceptant d'examiner ce travail .

Nos grands remerciements aussi s'adressent à tous les enseignants de département de génie de procédé qui ont contribué à notre formation .Merci, à tous les amis qui nous ont soutenus et encouragé pendant toute cette épreuve

Dédicace

Je dédicace se travail

A mes parents Hamoud et Fatima el Zahra

A mes frères Youcef et Abdelkader et Mohammed et ma sœur Malek

A ma cher amie Sarah

Et a tout ma famille

Tous qui ceux on donné une contribution à la réalisation de ce mémoire.

Rafika Fettal

Dédicace

Je dédie ce travail

A ceux qui ont consacré leur vie pour mon éducation, et ma réussite, Mes très chers

Parents, Mon père ALI et Ma mère FATIHA, les deux meilleurs mots que j'ai prononcé, vous être la Source de la tendresse, du courage et de l'espoir.

A mes très chères sœurs : NABILA, NADIA, AICHA et FERIEL pour leur encouragement et leurs Amour.

A toute ma famille et mes amis

Tous qui ceux ont donné une contribution à la réalisation de ce mémoire.

BEN CHERIF GHANIA

الملخص

الهدف من هذا العمل هو تخليق الزيوليت (مع هيكل صغير المسام) بمعالجة حرارية مائية باستخدام مصدر طبيعي (كمصدر للألمنيوم والسيليكون) بالإضافة إلى تطبيقاتها في البيئة وإظهار أهمية الزيوليت في مجال معالجة المياه ، هدفها هو إحداث ثورة في عملية معالجة المياه الملوثة

Résumé

L'objectif de ce travail est la synthèse des zéolithes (avec une structure microporeuse) par un traitement hydrothermal utilisant une source naturelle (comme source d'aluminium et silicium) ainsi que leurs applications dans l'environnement et de montrer l'importance de la zéolithe dans le domaine du traitement des eaux, son but est de révolutionner le processus de traitement des eaux polluées.

Mots clés: zéolithes, voie hydrothermal, zéolithization, adsorption, argils,

Abstract

The objective of this work is the synthesis of zeolites (with a microporous structure) by a hydrothermal treatment using a natural source (as a source of aluminum and silicon) as well as their applications in the environment and to show the importance of the zeolite in the field of water treatment, its goal is to revolutionize the process of treating polluted water.

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Origine de quelques codes structuraux de zéolithes.

Tableau I.2: Classification des zéolithes en fonction du rapport Si/Al.

Tableau I.3 : Exemple sur les propriétés physiques de la zéolithe-clinoptilolite.

Tableau I.4 : Composition chimique des minéraux de ses zéolithes (citer) de types naturels et synthétiques (en% en poids).

Tableau II.1 : Domaine de rapports Si/Al pour quelques zéolithes.

Tableau III.1 : Echantillon de conditions de synthèses.

Liste des Figures

Figure I.1 : la classification des matériaux microporeux selon leur taille de pores.

Figure I.2 : Zéolithe naturelle « la stilbite ».

Figure I.3 : Structure générale d'une zéolithe.

Figure I.4 : Unités secondaires de construction (SBU) et leurs symboles.

Figure I.5 : Evolution de la surface spécifique en fonction du rayon des pores de la zéolithe.

Figure I.6 : Interconnexion des tétraèdres entre eux par des atomes d'oxygène.

Figure I.7 : Procédé typique d'échange d'ions dans un mélange de chlorure d'ammonium et de toutes les zéolithes de sodium.

Figure II.1 : Famille des $AlPO_4-n$ et dérivé revendiqués par sociétés Union Carbide.

Figure II.2 : Représentation schématique de la loi d'Ostwald. Cas de la zéolithe A.

Figure II.3 : Estimations de la consommation annuelle des zéolithes dans leur application principale.

Liste des abréviations

ANA : La zéolithe de type Analcime ;

ASS : L'air de surface spécifique ;

BET : Brunauer, Emmett et Teller

BEA : La zéolithe de type b ;

CAN : La zéolithe de type Cnacrinite ;

Co : Concentration initiale de l'ion à échanger ;

Ce : Concentration de l'ion à échanger à l'équilibre ;

CHA : La zéolite de type Chabazite ;

Co : Concentration initiale de l'ion à échanger ;

FAU : La zéolithe de type Faujasite naturelle ; de type Na-X et de type Na-Y ;

HEU : La zéolithe de type Clinoptilolite ;

H₂O : l'eau ;

IZA : International zéolithe association ;

LTA : Linde Type A

m₀ : est le nombre de molécules d'eau ;

M : cation de compensation de valence n ;

m: Masse de zéolithe

MFI : La zéolithe de type ZSM-5 ;

(mg/g) : Capacité d'échange de la zéolithe à l'équilibre ;

MOR : La zéolithe de type Mordenite ;

n : est la moitié du nombre d'atomes d'oxygène ;

NAT : La zéolithe de type Natrolite ;

p : le nombre d'ion métallique monovalent ;

q : le nombre d'ions métalliques divalents ;

R_p : Le rayon des pores ;

SOD : La zéolithe de type Sodalite ;

V: Volume de la solution ;

x : nombre d'atomes d'aluminium ;

x+ y : représente le nombre de tétraèdres par maille élémentaire ;

y : nombre d'atomes de silicium ;

y/x : représente le rapport Si/Al, il varie selon les zéolithes ;

z : représente le nombre de molécules d'eau ;

Tableau des matériaux

Résumé	
Remerciements	
Dédicace	
List des tableaux	
List des figures	
List d'abréviations	
Tableau des matériaux	
Introduction générale.....	13
Chapitre I : Notion général sur les zéolithes.....	15
I.1 Introduction	16
I.2.Historique des zéolithes	17
I .3.Définition de la zéolithe	18
I.4. Nomenclature.....	18
I.5.Structure de zéolithe.....	20
I.6.Types des zéolithes.....	21
I.6.1 Zéolithe naturel	21
I.6.2 Zéolithe synthétique	22
I.7. Propriétés des zéolithes	23
I.7.1 Propriétés physiques	24
I.7.2 Propriétés chimiques.....	25
I.7.3 Propriétés d'adsorption et la capacité d'échange d'ion	26
I.7.4 Propriétés minéralogiques	27
I.7.5 Propriétés morphologiques.....	28

I.7-6	Caractéristiques thermiques.....	29
I.7.7	Caractéristiques des zéolithes dans les milieux acides	29
I.7.8	Propriétés superficielles	30
I.8.	Classification des Zéolithes.....	31
I.8.1	Zéolithe à petite pores	31
I. 8.2	Zéolithe à moyen pores	31
I. 8.3	Zéolithe à large pores	31
I.8.4	Zéolithe à extra large pores.....	31
Chapitre II	Synthèse des zéolithes et domaines d'application.....	33
I.1.	Historique de synthèse des zéolithes.....	34
II.2.	Les méthodes de synthèse des zéolithes.....	35
II.2.1.	Synthèse par voie hydrothermale.....	36
II. 2.1.a.	La nucléation.....	37
II.2.1.b.	La croissance des cristaux.....	37
II.2.2.	Synthèse par la méthode dry gel conversion DGC.....	38
II.3.	Les facteurs l'influençant les synthèses de la zéolithe.	38
II.3.1	Nature des réactifs.	38
II.3.2	Le Rapport molaire Si/Al.	38
II.3.3.	L'influence du pH.....	39
II.3.4	La nature et le rôle des agents structurants	39
II.3.5	Le mûrissement du gel.....	40
II.3.6.	Effet de l'ajout de germes sur la cristallisation des zéolithes.....	40
II.3.7.	Effet de la température sur la cristallisation des zéolithes.....	40
II.4.8.	Durée de synthèse des zéolithes	41

II.4.9. Mode de préparation du mélange de synthèse.....	41
II.4. Les applications de zéolithes.....	42
II.4.1 la catalyse.	42
II.4.2. Adsorption.	43
II.4.3. Echange d'ions.....	43
II.4.3. 1 Définition.	43
II.4.3.2 Structure des échangeurs d'ions.	44
II.4.3. 3 Principe et propriétés d'échange.	44
II.4.3. 3.1 Capacité d'échange.	44
II.4.3. 3.2 Taux d'échange.	45
II.4.3. 3.3 Cinétique d'échange ionique.	45
II.4.4. La Séparation.	46
II.4.5. Les nouvelles applications.....	46
Chapitre III : Synthèse biographique.....	47
III.1. Une revue sur la synthèse durable de la zéolite à partir des ressources de kaolinite via processus hydrothermaux.....	48
III.2. Synthèse et caractérisation de la zéolithe NaP en utilisant des déchets de kaolin comme source de silicium et d'aluminium.....	49
III.3 Synthèse et caractérisation de la zéolite A par transformation hydrothermale du naturel jordanien kaolin.	51
III.4 Synthèse de zéolite de type A à partir de bentonite par activation par fusion alcaline à l'aide de Na_2CO_3	51
III.5 Synthèse et caractérisation de la zéolite LTA par transformation hydrothermale d'une palygorskite algérienne naturelle.....	51
III.6. Echange de Cr (III) sur zéolithes obtenues à partir de kaolin et Mordenite naturelle.....	52

III.7.Synthèse du ZSM-5 à partir de kaolin de Grahamstown impur et enrichi : Effet de la teneur en kaolinite, des températures de cristallisation et du temps.....	53
III.8.Synthèse de zéolite de type X à partir de kaolin désaluminé par réaction avec du soufre Acide à haute température.....	54
III.9.Synthèse de zéolite A à partir de palygorskite via activation acide.....	54
III.10.Zéolites synthétisées hydro thermiquement à base de kaolinite.....	55
III.11.Conclusion.....	57
Conclusion générale.....	59
Référence.....	60

Introduction général

L'eau est un élément indispensable à l'existence. Son rôle est fondamentale pour le développement économique de la civilisation humaine vu son utilisation dans de nombreux secteurs notamment l'industrie et l'agriculture. Cette ressource vitale est très connue par sa grande fragilité. D'où la nécessité d'amélioration des moyens efficaces pour sa protection contre la pollution.

Le traitement des eaux polluées est devenu parmi les préoccupations majeures de l'être humain vu son importance pour la survie de chaque espèce vivante sur cette terre. Différentes méthodes de traitement sont mises au point afin de subvenir au besoin quotidien des gens parmi les plus utilisées la décantation, filtration, déphosphoration, adsorption...etc. Parmi les procédés les plus utilisés celui de l'adsorption qui a fait l'objet de plusieurs recherches au cours des dernières années et représente une option pour le traitement de divers types d'effluents contenant de faibles concentrations en métaux. Parmi les matériaux poreux les plus utilisés aujourd'hui les charbons actifs et les zéolithes. Ces dernières font l'objet d'une grande attention de la part des scientifiques, et deviennent des adsorbants stratégiques en termes d'énergie et de développement durable grâce à leur microporosité, leur structure qui est un élément clé pour la mise en œuvre de toutes ces applications industrielles.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'utilisation des sources naturelles dans les synthèses par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature comme les déchets de riz, les argiles (bentonite, Kaolin...) et l'importance de leurs surfaces et leur prix bas. Dans notre étude on s'intéresse à l'argile algérienne on a utilisé comme une source d'alumine et silice dans la synthèse des zéolithes.

L'objectif de ce travail de thèse est tout d'abord de synthétiser des matériaux zéolitiques issus de source naturelle et choisis pour leurs propriétés physico-chimiques.

Ce travail est structuré en trois chapitres, viennent s'ajouter une introduction générale et une conclusion,

Le premier chapitre présente des notions générales sur les zéolithes ces propriétés et ces classifications.

Le deuxième chapitre s'intéresse aux différentes méthodes de synthèse des zéolithes et leurs applications et le dernier chapitre concerne une synthèse biographique sur la zeolitisation des argiles.

Enfin dans la conclusion générale sont présentés les principaux résultats de ce travail de

Cette mémoire.

Chapitre I :
Notion générales sur les zéolithes

I.1 Introduction

Les matériaux poreux sont composés par des atomes liés les uns avec les autres; ces matériaux présentent une grande porosité, l'existence de cette porosité crée une surface importante. Selon la classification de l'UPAC, ces matériaux sont classés par leur taille de pores, on distingue comme suit [1]:

- Des matériaux microporeux
- Des matériaux mésoporeux
- Des matériaux macroporeux

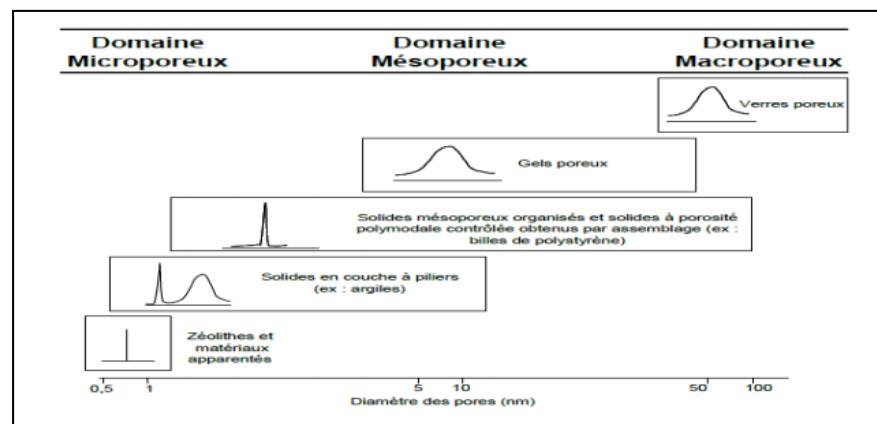


Figure I.1 : la classification des matériaux microporeux selon leur taille de pores (2).

Il existe des matériaux poreux amorphes et des matériaux cristallisés comme les zéolithes où la taille et la forme des pores sont contrôlés.

I.2. Historique des zéolithes

L'histoire des zéolithes a commencé avec le minéralogiste suédois **Axel Frederik Cronstedt**, quand il a découvert en 1756 la première minérale zéolite [3] [4]. Il a reconnu les zéolithes comme une nouvelle classe des minéraux composée d'aluminosilicates hydratés des terres alcalines. Après la constatation que ce nouveau minéral a la capacité de libérer de l'eau sous la forme de vapeur quand il est chauffé. Ce nom se compose de deux mots qui viennent du grec ancien qui signifient : « Zoe » = « bouillir » et « lithos » « pierre », le mot Zéolithe signifie donc « pierre qui bouillit » [5].



Figure I.2: Zéolithe naturelle « la stilbite »[6]

Ce minerai fut appelé par la suite « stibié » et il représenta la première zéolithe connue au monde. En 1840, **Damour** [7] a observé que les cristaux de zéolithes pouvaient être réversiblement déshydratés sans changement apparent de leur transparence ou de leur morphologie [8]. Schafhautle a signalé la synthèse hydrothermique du quartz en 1845 en chauffant une silice "gel" avec de l'eau dans un autoclave. En 1858 **Eichhorn** [9] a mis en évidence la réversibilité du phénomène d'échange d'ions dans les minérales [5].

En 1862, **Deville** [9] établit la première synthèse hydrothermale de la zéolithe. En 1896, **Friedel** [11] développa l'idée de la structure des zéolithes déshydratées.

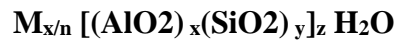
En 1930 ; **Taylor et Pauling** [12-13] on déterminer les premier structures des zéolithes. Aussi environ le milieu de 1930 ; on commence à réalise des ouvrages qui définit l'échange d'ion, l'adsorption, le tamisage moléculaire et les propriétés structurales des zéolithes naturelles et synthèses. En 1945 [13], Barrer a établi la première classification sur la taille moléculaire de zéolithe ; en 1948 [14] il a rapporté la définition de synthés de zéolithes on incluant une modernité analogue de la naturelle.

I .3.Définition de la zéolithe

Les zéolithes sont des matériaux micropores cristallins, il s'agit plus souvent d'alumino-silicates et de structure complexe tridimensionnelle constitués d'enchainements de tétraèdres TO_4 où T représente les éléments aluminium, silicium..., qui constituent les unités structurales primaires du réseau cristallin [13].

Ces derniers se connectent entre eux par les atomes d'O en respectant la règle de Loewenstein 14 cette microporosité ordonnée et régulière engendre des canaux et des cages répartis de manière périodique au sein du solide [14].

Sa formule chimique se rapportant à une maille élémentaire :



I.4. Nomenclature

Les premiers matériaux synthétiques découverts par Milton, Berck et leurs collaborateurs d'Union carbide .Ont développé une méthode de nomenclature systématique pour les zéolithes par index des lettres de l'alphabet latin **A B C D ...** [15].

L'**IZA** (international zéolithe association) a établi l'Atlas de zéolithe (**1**ère édition en 1978 ; **2**ème édition en 1987 ; **3**ème édition en 1992 ; et **4**ème édition en 1996) un code de trois lettres majuscules pour définir la topologie de zéolithe. « La topologie » ou « le type de réseau » est un terme qui définit la taille et la forme des pores, la dimension des canaux dans le système, le volume et l'arrangement des cages et le type de sites cationiques disponibles et le comportement les quelles les atomes des tétraèdres du réseau sont connectés l'une avec l'autre dans une symétrie la plus élevés indépendamment de la composition chimique [16].

Tableau 1.1: Origine de quelques codes structuraux de zéolithes.

Code structural	Abréviation	Nom complet	Type
BEA	BEA	Bêta	Synthétique
EMT	EMC-2 (two)	Elf Mulhouse Chimie- Two	Synthétique
EUO	EU- (One)	Edinburgh University -One	Synthétique
FAU	FAU	Faujasite	Naturel
IFR	ITQ-4 (four)	Instituto of Technologia Quimica Valencia – Four	Synthétique
LTA	Linde Type A	Zeolite A (Linde Division, Union Carbide)	Synthétique
MEL	ZSM-11 (eleven)	Zeolite Socony Mobil - Eleven	Synthétique
MFI	ZSM-5 (five)	Zeolite Socony Mobil - Five	Synthétique
MOR	MOR	Mordenite	Naturel
STF	SSZ-35 (thirty-five)	Synthetic Zeolite Standard Oil – Thirty- Five	Synthétique
SOD	SOD	Sodalite	Synthétique

I.5. Structure de zéolithe

Toutes les zéolithes sont formées par des enchainements de tétraèdres liés par leurs sommets, le centre T étant occupé par des atomes de silicium ou d'aluminium et les sommets par des atomes d'oxygène. Ces enchainements se développent dans les trois dimensions de l'espace [18].

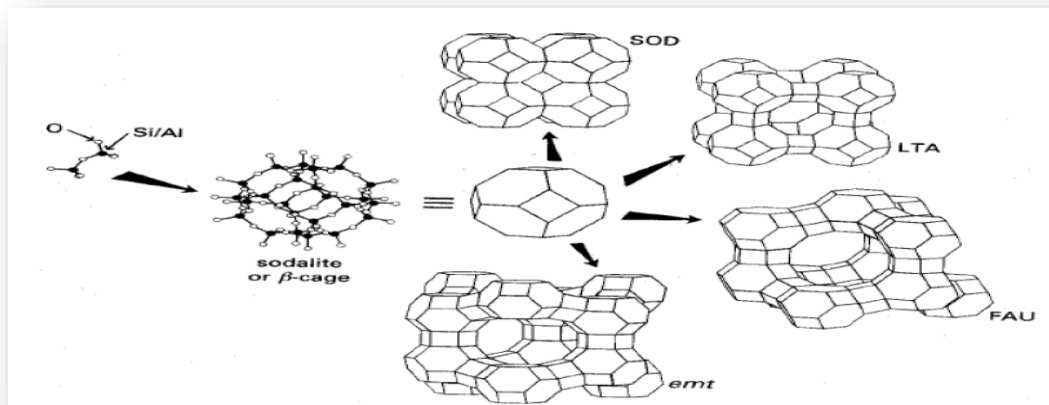


Figure I.3 Structure générale d'une zéolithe.

Les zéolithes pouvaient se réaliser en solution à partir d'unités, La présence en solution d'unités de construction plus élaborées a donc été suggérée. Ces unités, actuellement proposées au nombre de 20 et appelées SBU (Secondary Building Units), ont

été déterminées à partir de données structurales. [19]

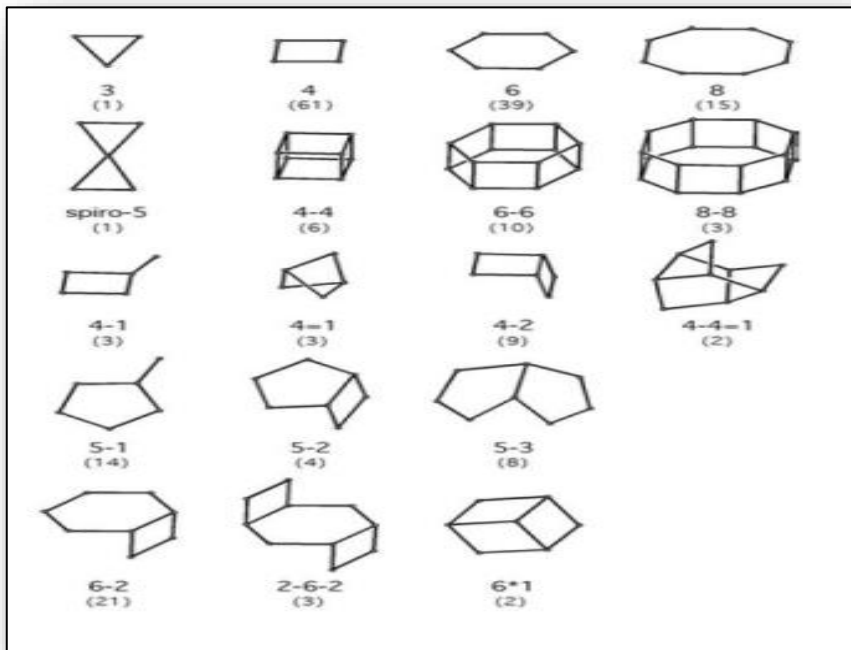


Figure I.4 : Unités secondaires de construction (SBU) et leurs symboles [20]

I.6. Types des zéolithes

I.6.1 Zéolithe naturel

Les zéolithes dans la nature sont souvent formées sous forme de cristaux dans de petites cavités de roches basaltiques au cours des années ou comme des tufs ou des verres volcaniques altérés par l'interaction avec de l'eau salée.

Ces zéolithes naturelles sont formées dans un certain nombre d'environnements géologiques tels que : Les déserts alcalins, les sédiments lacustres, les étangs de cendres et les sédiments marins à température relativement basse, dans des conditions naturelles.

Ils se cristallisent également dans des roches métamorphiques géologiquement jeunes dans les régions montagneuses. Dans les années 1950, les géologues ont découvert que des dépôts de tufs volcaniques de l'ordre de million de tonnes constitués principalement de matériaux zéolitiques ne sont pas courants [21].

De tels cristaux zéolitiques, grâce à leurs structures uniques, se remplissent d'eau qui peut être chassée par chauffage. En tant que tel, les cristaux séchés possèdent une structure en forme de nid d'abeilles constituée d'ouvertures ou de pores de l'ordre de quelques atomes de largeur (2-10Å) [22].

La formule la plus générale des zéolithes naturelles est décrite ci-dessous : [17]



Les zéolithes naturelles telles que la Clinoptilite et la Chabazite ont des applications dans divers domaines diversifiés tels que le traitement de l'eau, l'application d'engrais pour l'amendement du sol et la croissance des plantes en établissant une meilleure conservation des nutriments. La clinoptilolite a été largement acceptée pour son utilisation dans l'agriculture, la modification du sol et les additifs alimentaires en raison de sa teneur plus élevée en silice résistant aux acides ;(À savoir, Si/Al = 1-5) [23].

Cependant, de telles zéolithes sont contaminées par d'autres minéraux (Ex : Fe²⁺, SO₄²⁻, Quartz, autres zéolithes et verre amorphe) et peuvent donc ne pas convenir à plusieurs applications commerciales importantes où l'uniformité et la pureté sont essentielles [17].

I.6.2 Zéolithe synthétique

Ces zéolithes sont synthétisées par des procédés chimiques, ce qui se traduit par un état plus uniforme et plus pur par rapport aux types naturels en termes de structures en treillis, de tailles de pores et de cages dans leurs cadres. Les principales matières premières utiles pour la synthèse des zéolithes synthétiques peuvent être des produits chimiques purs riches en silice et en alumine, des minéraux disponibles sur terre ou des sous-produits d'industries [23-24].

Le type de zéolithes formé est fonction de la température, de la pression, de la concentration des solutions réactives, du pH, du processus d'activation et de la période de vieillissement et des teneurs en SiO₂ et Al₂O₃ des matières premières [25]

Sur la base du rapport molaire Si/Al les zéolithes peuvent être classées comme "zéolithes à faible teneur en silice", "zéolithes de silice intermédiaires" et zéolithes à haute teneur en silice", comme indiqué dans le tableau I.2.

En général, pour les zéolithes, une augmentation de ce paramètre (c.-à-d., Si/Al de 5 à l'infini) peut entraîner une augmentation significative de divers paramètres (à savoir la résistivité acide, la stabilité thermique et l'hydrophobicité), à l'exception de quelques paramètres (À savoir, la densité du site acide et la concentration cationique) qui diminuent [26].

En général, les zéolithes synthétiques présentent des avantages importants par rapport aux zéolithes naturelles de leurs homologues.

Tableau I.2: Classification des zéolithes en fonction du rapport Si/Al

Degré de Zéolithe	Rapport molaire Si/A	Certains des noms minéraux communs et leurs codes-cadres
Teneur faible en silice	≤ 2	Analcime (ANA), Cancrinite (CAN), Na-X (FAU), Natrolite (NAT), Phillipsite (PHI), Sodalite (SOD)
Teneur moyenne (intermédiaire) en silice	2-5	Chabazite (CHA), Faujasite (FAU), Mordenite (MOR), Na-Y (FAU)
Teneur élevé en silice	>5	ZSM-5(MFI), zéolithe-b (BEA)

1.7. Propriétés des zéolithes :

Les zéolithes possèdent divers propriétés et caractéristiques parmi elles

1.7.1 Propriétés physiques

Les propriétés physiques les plus générales des zéolithes sont la densité apparente, ce qui peut être en corrélation avec leur porosité et la capacité d'échange cationique (CEC)[26].

La propriété physique la plus courante des zéolithes est sa surface spécifique, Une autre propriété physique importante des zéolithes est leur volume vide qui peut être directement corrélié avec la CEC du produit synthétisé et qui dépend à son tour de la surface spécifique. [27].En outre, la CEC est la superficie des zéolithes se révèlent subir des variations significatives avec une augmentation de molarité et le temps de réaction. Une autre propriété physique importante des zéolithes est leur rayon des pores R_p . Ce paramètre aide à étudier les propriétés d'adsorption des zéolithes comme adsorbant. R_p peut être corréliée avec la ASS_{BET} de l'aire de surface spécifique (voire figure I.5),de qui peut être déterminée par une technique d'adsorption d'azote (c'est-à-dire en utilisant la méthode BET et la relation, $R_p=2V_p/ASS_{BET}$. On suppose que les pores sont de forme cylindrique pour les zéolithes naturelles ; Clinoptilolite et Mordenite, pour lesquels ASS_{BET} se situe

généralement entre 11-16 m² et 115-120 m²/g, respectivement [17].

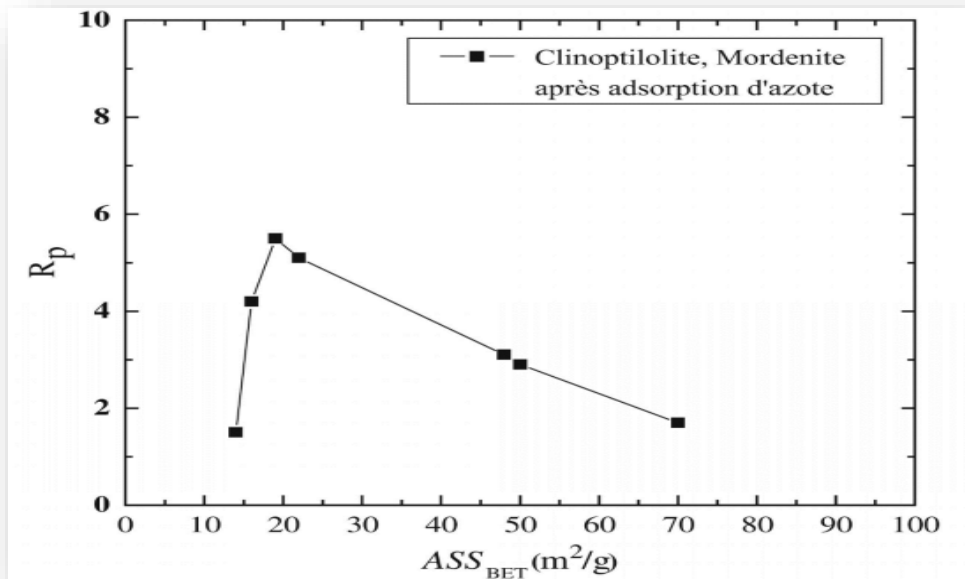


Figure I.5 : Evolution de la surface spécifique en fonction du rayon des pores de la zéolithe [17].

Un exemple d'une note commerciale de la zéolithe naturelle, connue sous le nom de Clinoptilolite, qui est utilisée dans les engrais fabriqués par St. Cloud, États-Unis, est cité dans le tableau I.3 pour présenter une large gamme de variations dans diverses propriétés physiques des zéolithes [17].

Tableau I.3 : Exemple sur les propriétés physiques de la zéolithe-clinoptilolite [17]

Densité granulométrique (g / cc)	Teneur en clinoptilolite (%)	CEC (meq/g)	Densité de charge de surface (meq./Å ²)	Si/Al	Diamètre de la taille des pores (Å)	Volume des pores x (%)	Surface totale (m ² /g)
2.38–2.81	75–85	0.8–1.2	10 × 10-23	1-5	4-7	≤52	≤800

I.7.2 Propriétés chimiques

Les zéolithes sont constitués d'oxyde d'aluminium, oxyde de calcium, oxyde de fer, oxyde de magnésium, oxyde de potassium, oxyde de silicium et oxyde de sodium dans leur

structure avec des molécules d'eau et/ou des cations dans les pores et les cages . Les chercheurs ont suggéré que, pour qu'un matériau soit zéolé, le rapport de (Si+Al)/O devrait être égal à 5. La capacité d'échange de cations (CEC), les propriétés d'adsorption, le pH et la perte sur l'immersion acide des zéolithes sont certaines des propriétés chimiques qui dépendent de la composition chimique des produits synthétisés. Le tableau I.4 présente la composition chimique typique d'une zéolithe naturelle et ses constituants cristallins, une zéolithe synthétique de qualité commerciale, une zéolithe à cendres volantes et leur comparaison. [17-28]

On peut remarquer à partir des données présentées dans le tableau I.4 que la composition chimique des zéolithes naturelle est relativement riche en silice avec un rapport Si/Al égal à 4, alors que les zéolithes de cendres volantes .alors que le zeolithe de cendres volantes est très proche de note commercial zeolithe synthitique13x avec un rapport Si/Al égal 1.5 [28].

Tableau I.4 : Composition chimique des minéraux de ses zéolithes (citer) de types naturels et synthétiques (en% en poids) [28]

Matière	Oxyde (%)						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Ca O	Na ₂ O	K ₂ O
Cendres volantes	52,1	32,1	5,5	2,1	0,75	1,9	1,3
Mullite	27,8	71,5	-	-	-	-	-
Quartz	> 99	-	-	-	-	-	-
Zéolithes naturelles	64,0	16,1	2,8	0,3	0,2	3,5	3,7
Zéolithe à cendres volantes	43,6	29,5	3,6	1,9	0,7	20,5	0,91
Zéolithe-13X (commerciale)	48,26	31,85	3,2	0,08	0,38	15,7	0,07

I.7.3 Propriétés d'adsorption et la capacité à l'échange d'ion

Les zéolithes génèrent généralement des cations (à savoir Na^+ , K^+ et NH_4^+) pendant le processus de synthèse ou par interaction avec le milieu environnant en raison de leurs caractéristiques d'échange d'ions ou d'adsorption [29].

En fait, les cations sont nécessaires pour équilibrer la charge négative développée sur les surfaces des pores dans les zéolithes.

Cela peut être attribué au remplacement de l'atome de Si par l'atome d'Al dans certains des tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et sa conversion dans le tétraèdre $[\text{AlO}_4]^{5-}$ qui est interconnecté à d'autres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tétraèdres par un atome d'oxygène commun représenté ci-dessus à la figure I.4 a , b ci-dessous 4



Figure I.6 : Interconnexion des tétraèdres entre eux par des atomes d'oxygène [28].

Le procédé d'échange d'ions peut être décrit avec l'exemple d'exposition d'une zéolithe de sodium à un échantillon d'eau usée ou à une solution fraîche contenant d'autres cations métalliques (par exemple NH_4^+).

En effet, les ions sodium de la zéolithe peuvent être échangés par des ammoniums pourvu qu'ils ne soient pas exclus des pores de la zéolithe en raison de la plus grande taille moléculaire. Sur la base des résultats des chercheurs précédents, un processus d'échange d'ions typique du traitement des eaux usées par application de zéolithe à température ambiante est représenté par la figure I.7. En effet, ce permet à la solution de chlorure d'ammonium de passer à travers un échantillon de zéolithe. On remarque que le Na^+ de la

zéolithe peut facilement être échangé avec le NH_4^+ par ce processus d'échange d'ions [17].

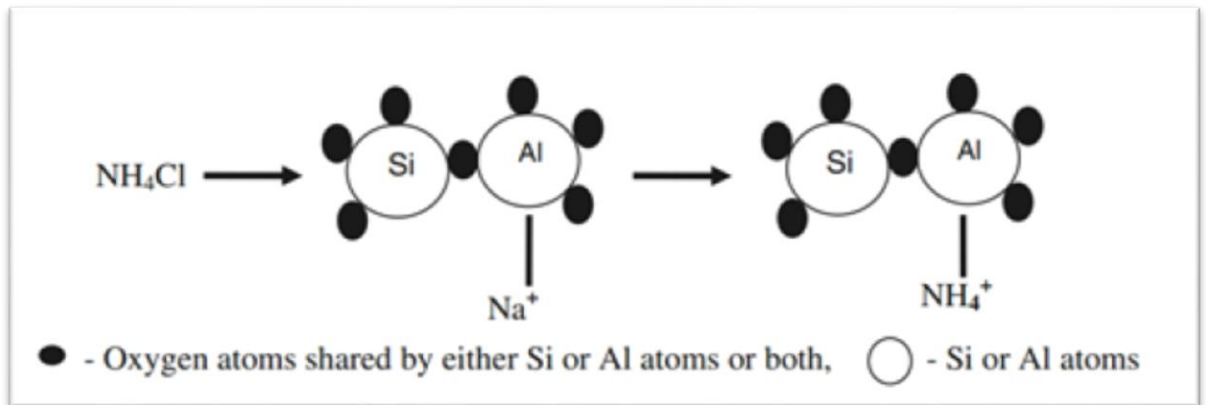


Figure I.7 : Procédé typique d'échange d'ions dans un mélange de chlorure d'ammonium et de toutes les zéolites de sodium [28].

Les cations de métaux lourds tels que Rb, Cs, Ag, Cd, Pb, Zn, Ba, Sr, Cu, Hg, Co et Cr ont une affinité vis-à-vis des zéolites, bien que leur sélectivité par les zéolites pour l'échange dépend de la taille moléculaire hydratée des cations, leurs concentrations relatives dans le milieu associé au procédé et le rapport molaire Si/Al du cadre zéolitique [17-30-31].

Sur la base de ces propriétés, on a également trouvé que les zéolites adsorbent des gaz et les séparent pour des applications industrielles utiles. Les gaz les plus courants sont les CO , CO_2 , SO_2 , H_2S , NH_3 , HCHO , Ar , O_2 , N_2 , H_2O , He , H_2 , Kr , Xe , CH_2OH , Freon et Formaldéhyde [32-33].

I.7.4 Propriétés minéralogiques

L'analyse par diffraction des rayons X (XRD) a été un outil utile pour vérifier la présence de minéraux (à savoir Mullite, Hématite, Magnétite et Quartz- α) comme principales phases cristallines dans les cendres volantes et ses zéolites, en plus de la Présence d'une phase cristalline amorphe [32,33]. En outre, les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) des zéolites, ont été trouvés comme un outil utile pour démontrer la forme et la granulométrie des minéraux constitutifs [28-34].

La DRX des minéraux zéolitiques disponibles naturellement présente des variations dans leurs caractéristiques minéralogiques et donc leurs propriétés (à savoir, le type de structure, la taille des dimensions des pores, les dimensions des canaux, la densité de charge de surface et l'électronégativité), facteurs décisifs liés aux zéolites et à leurs applications industrielles [33].

I.7.5 Propriétés morphologique

La taille et la forme des cristaux de minéraux peuvent être déterminées en interprétant les micrographies MEB des zéolithes [28]. Les zéolithes naturelles qui sont constitués d'une morphologie fibreuse comprennent Natrolite, Tetranatrolite, Paranatrolite, Mesolite, Scolecite, Thomsonite, Erionite et Mordenite.

La clinoptilolite a été signalée comme étant des plaques et des lattes idiomorphes (automorphe), d'une longueur de plusieurs micromètres et d'une épaisseur de 1-2 μm , alors que la plupart des cristaux présentent une symétrie monoclinique caractéristique et beaucoup sont en forme de coffre. Certaines zéolithes apparaissent comme des agrégats fibreux tandis que d'autres, comme des cristaux robustes et non fibreux [24-28]. Des pores de surface tridimensionnels de petits cristaux de zéolithes A, X et Y peuvent être observés dans les images du MEB [28] alors que des cristaux unidimensionnels peuvent être observés dans les zéolithes telles que la Mordenite [22-28].

On a signalé que la morphologie initiale en forme de boule de zéolithe Na-P1 se transforme en grains en forme d'étoile ou d'autres formes de cristaux après dissolution et cristallisation continues [22-28].

I.7.6 Caractéristiques thermiques

Les propriétés thermiques à savoir la résistance à la température, la stabilité thermique, la conductivité thermique et la capacité calorifique des zéolithes ont été étudiées pour évaluer la perte d'eau ou le craquage induit thermiquement à des températures plus élevées [28]. La stabilité thermique des zéolithes a été notée pour augmenter avec leur cristallinité.

Un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ plus élevé et la CEC des zéolithes peuvent directement ajouter à leur résistance à la température. Des zéolithes à haute teneur en silice (HSZ) sont thermiquement et chimiquement stables jusqu'à environ 1000 °C alors que les zéolithes de silice pure sont stables dans tous les acides minéraux.

Les HSZ ont des rapports Si/Al supérieurs à 50, tandis que le rapport pour la silice faible est inférieur [17-35] à 2-5. La capacité thermique et la conductivité de chaleur de la zéolithe 4A ($\text{Na}_{96} \text{Al}_9 \text{Si}_{96} \text{O}_{384}$, identifiée populairement comme Linde A, ou zéolithe de Na) a été rapportée pour la gamme de température de 35 à 300 °K, pour démontrer que la stabilité thermodynamique des zéolithes dépend de la solidité des liaisons Si-O et Al-O dans leur cadre structurelle [37].

On a également observé qu'une telle stabilité des zéolithes augmente par une augmentation de son contenu en Al. Une autre conductivité thermique de la zéolithe Na-X peut être affectée par sa taille de particules (2 μm à 800 nm), la plage de température (5-390 °K) et le degré d'emballage et la distribution des vides. Par ailleurs, la capacité calorifique des zéolithes a été rapportée comme un outil utile pour démontrer l'interdépendance de leur stabilité thermodynamique et de leur transition de phase avec leur structure, sous une température variable [28].

I.7.7 Caractéristiques des zéolithes dans les milieux acides Les zéolithes

Sont constituées de différents atomes d'électronégativité différente. Cependant, leur électronégativité intermédiaire (La moyenne géométrique des atomes composant après la redistribution des électrons dans le composé) est établie comme démontré par le principe de Sanderson d'égalisation électronique (lorsque deux atomes ou plus sont initialement différents dans l'électronégativité se combinent chimiquement, ils s'adaptent à la même générosité électrique dans le composé) [17]. La force acide des zéolithes c'est par rapport à la stabilité de leur cadre et à la présence de sites de protons H^+ dans la structure cristalline des zéolithes peut être directement corrélée avec leur électronégativité intermédiaire.

Dans le but d'établir l'effet de la variation de la liaison et de la structure du minéral zéolitique sur sa force acide, un modèle applicable pour les angles de liaison entre les différents éléments [37]. Cependant, l'angle entre les liaisons Si-O-Al dans la structure des cristaux de zéolithe joue un rôle important contre sa corrosion superficielle en milieu acide. Le taux élevé de TOT a été observé dans les zéolithes à haute teneur en silice, alors qu'il a été démontré qu'il était faible dans le cas de zéolithe à faible teneur en silice. En outre, la liaison O-H pourrait devenir instable en raison des rayonnements infrarouges, à une fréquence de flexion inférieure, dans une structure de zéolithe.

La probabilité d'instabilité de la liaison $-\text{[Si-O-Al]}-$ s'est révélée plus correspondante à une plus grande valeur d'angle, β (127 °) entre la liaison en question [17]. De même, les longueurs de liaison Si-O et Al-O dépendent également de l'angle de celui de $[\text{Si-O-Al}]$. Il a été démontré que plus la liaison des fréquences requise pour étirer la liaison OH n'est basse, plus la force acide des : zéolithes n'est grande. Pour un exemple, on a signalé que la fréquence de flexion de Mordenite est supérieure à celle des zéolithes de Faujasite[28].

I.7.8 Propriétés superficielles

Les propriétés de la surface (à savoir l'hydrophobicité, l'hydrophile et la liaison aux molécules réactives) des zéolithes à charge négative de surface peuvent être modifiées par la fonctionnalisation organique de leurs surfaces internes et externes, ce qui peut améliorer leur affinité pour absorber l'eau et d'autres cations. Les zéolithes d'une taille de pore particulière sur leur surface externe peuvent permettre la pénétration de molécules de plus petite taille ou de forme à leurs pores internes par diffusion. Les cations organiques ont été trouvés de taille trop grande pour entrer dans les pores internes et par conséquent ils sont adsorbés dans les pores de surface des zéolithes. De plus, le rapport Si/Al est un paramètre important qui peut influencer cette adsorption par des zéolithes [17-28].

Afin de modifier les caractéristiques de la surface, les zéolithes peuvent être traitées avec des agents tensioactifs à longue chaîne, tels que le chlorure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA), le chlorure de stéaryle-diméthyl-benzylammonium (SDMBA) et le distéaryl-diméthyle-chlorure d'ammonium (DSDMA), en conséquence, ils ont été trouvés pour remplacer des cations inorganiques comme Na^+ et Ca^{2+} de la surface externe des zéolithes. De plus, la modification de surface des zéolithes synthétiques : A, X, Y et la zéolithe naturelle, la Clinoptilolite a été signalée par action de tensioactifs cationiques (à savoir les chlorures HDTMA, SDMBA et DSDMA) à la surface des zéolithes [17-28-37]. Une telle modification entraîne une altération des propriétés de surface tellement que les zéolithes hydrophiles (c'est-à-dire avec Si/Al).

I.8. Classification des Zéolithes

Les zéolithes peuvent être classifiés selon différents critères. Le critère plus utilisé dans la classification de zéolithe est l'ouverture des pores suivant lequel les zéolithes peuvent être classées dans les groupes [28] :

I.8.1 Zéolithe à petite pores

Elles sont constituées par des canaux délimités par des cycles à huit tétraèdres (8MR) avec des diamètres de pores d'environ 4 Å.

I. 8.2 Zéolithe à moyen pores

Elles sont constituées par des canaux délimités par des cycles à dix tétraèdres (10 MR) avec des diamètres de pores de l'ordre 5 à 6 Å.

I. 8.3 Zéolithe à large pores

Elles sont constituées par des canaux délimités par des cycles à douze tétraèdres (12MR) avec des diamètres de pores d'environ 7\AA .

I.3.4 Zéolithe à extra large pores

Elles sont constituées par des canaux délimités par des cycles à douze tétraèdres avec des ouvertures de pores de diamètre supérieur à 7\AA .

Tableau I.5. Donne quelques exemples d'ouvertures de pore de certaine zéolithe ainsi que dimensions correspondantes [40].

<i>Nom de la zéolithe</i>	<i>Code structural</i>	<i>Cycles Tétraédriques</i>	<i>Dimensions des pores (Å)</i>
<i>Chabazite</i>	<i>CHA</i>	8	3,8 × 3,8
<i>Linde A</i>	<i>LTA</i>	8	4,0 × 4,0
<i>Erionite</i>	<i>ERI</i>	8	3,6 × 5,2
<i>Clinoptilite</i>	<i>HRU</i>	8 et 10	3,6 × 4,6 ; 2,8 × 4,7 ; 3,1 × 7,5
<i>Ferrierite</i>	<i>FER</i>	10 et 8	3,5 × 4,8 ; 0,4 × 4,2
<i>EU-1</i>	<i>EUO</i>	10+ proches latérales	4,1 × 5,4
<i>ZEM-5</i>	<i>MFI</i>	10	5,1 × 5,5 ; 5,3 × 5,6
<i>ZSM-22</i>	<i>TON</i>	10	4,6 × 5,7
<i>ZEM-48</i>	<i>MRE</i>	10	5,6 × 5,3
<i>ZSM-23</i>	<i>MTT</i>	10	4,5 × 5,2
<i>ZSM-12</i>	<i>MTW</i>	12	5,6 × 6,0
<i>Linde L</i>	<i>LTL</i>	12	7,1 × 7,1
<i>Omega</i>	<i>MAZ</i>	12 et 8	3,1 × 3,1 ; 7,4 × 7,4
<i>Beta</i>	<i>BEA</i>	12	5,6 × 5,6 ; 6,6 × 6,7
<i>Mordenite</i>	<i>MOR</i>	12 et 8	6,5 × 7,0 ; 2,6 × 5,7
<i>Faujasite</i>	<i>FAU</i>	12	7,4 × 7,4

La forme de pore est un autre facteur important dans la classification des zéolithes. En effet, des zéolithes avec des ouvertures de pore délimités par le même nombre de tétraèdres peuvent avoir un comportement très différent en adsorption et on catalyse [39]. Les canaux formés par ces ouvertures présentent des formes différents.

Chapitre II :
Synthèse des zéolithes et domaines d'application

II.1. Historique de synthèse des zéolithes

Les zéolithes naturelles sont très rarement pures. Elles sont donc exclues de nombreuses applications industrielles où la pureté est essentielle et sont remplacées par des zéolithes synthétiques.

La première synthèse hydrothermale (de la lévyne) a été réalisée en 1862 par St Claire Deville [41]. Dans les années 1940, Barrer [42] synthétisa une grande partie des zéolithes naturelles en utilisant des conditions de température et de pression très proches de celles rencontrées dans le milieu naturel, à savoir, une température supérieure à 200°C et des pressions supérieures à 100 bars.

Plus tard, dans les années 1950, des zéolithes n'ayant pas d'équivalents naturels ont été obtenues dans des conditions de synthèse plus douces ($T \sim 100$ °C et sous pression autogènes) : la zéolithe **A (LTA, Linde Type A)** en est un exemple. L'utilisation d'espèces organiques (amines, ammoniums quaternaires,...) introduites dans les milieux de synthèse a permis d'obtenir un grand nombre de zéolithes possédant un rapport molaire Si/Al de plus en plus élevé. c'est le cas par exemple de la zéolithe Bêta (type structural **BEA**, ($10 < \text{Si/Al} < 250$)) [43].

Plus tard, Flanigen et coll. [45] ont réussi à obtenir un matériau purement silicique, la silicalite -1, isostructural de la zéolithe ZSM-5 (**MFI**). Par la suite de nombreux autres solides entièrement siliciques ont été découverts. Leur charpente est neutre et ne contient pas de cations de compensation, par ailleurs la teneur élevée en silicium leur confère une excellente stabilité thermique.

Deux des propriétés les plus importantes de ces charpentes non chargées sont l'hydrophobicité et l'organo-philicité de leur surface interne qui permettent leur utilisation dans des procédés d'adsorption et de séparation de molécules organiques.

En 1985, Bibby et Dale [46] ont obtenu une sodalite (SOD) purement silicique par voie solvothermale en utilisant de l'éthylène glycol comme solvant. Une autre voie de synthèse a été explorée par Flanigen et coll [47], il s'agissait d'utiliser l'anion fluorure comme agent minéralisateur à la place des ions OH^- pour produire la silicalite -1 (**MFI**).

Cette voie de synthèse a été ensuite développée par Guth et coll... [48], elle conduit à des solutions moles sursaturées en espèces siliciques dont le pH est compris entre 5 et 9. Elle

permet également de mettre en œuvre des structurants plus originaux mais sensibles aux pH élevés. La deuxième grande famille de solides microporeux est celle des métallophosphates.

C'est au début des années 1980 que les premières synthèses d'aluminophosphates microporeux cristallisés ont été réalisées par les chercheurs de la société Union Carbide [63]. La charpente de ces solides est constituée d'un arrangement alterné de tétraèdres $(AlO_4)^{5-}$ et $(PO_4)^{3-}$ liés par des oxygènes et formant, comme dans le cas des zéolithes, un réseau de cavités et de canaux. Certains aluminophosphates se distinguent des zéolithes par des topologies de charpente originales comme celles de l' $AlPO_4^{8-}$ ou de l' $AlPO_4^{-11}$ [49].

La charpente tridimensionnelle de ces aluminophosphates qui résulte de la stricte alternance des éléments Al et P, est globalement électriquement neutre avec un caractère hydrophile. La substitution partielle d'Al et P par des éléments de valence II, III ou IV est possible et permet de conférer à la charpente une charge négative comme dans le cas des zéolithes. Ainsi, l'incorporation d'élément tel que Si, Me (Co, Fe, Mg, Mn, Zn) ou El (As, B, Be, Cr, Ti, Li, Ga, Ge) a été largement étudiée et donné naissance à de nouvelles familles de matériaux microporeux dont les dénominations sont présentées sur la Figure II.1

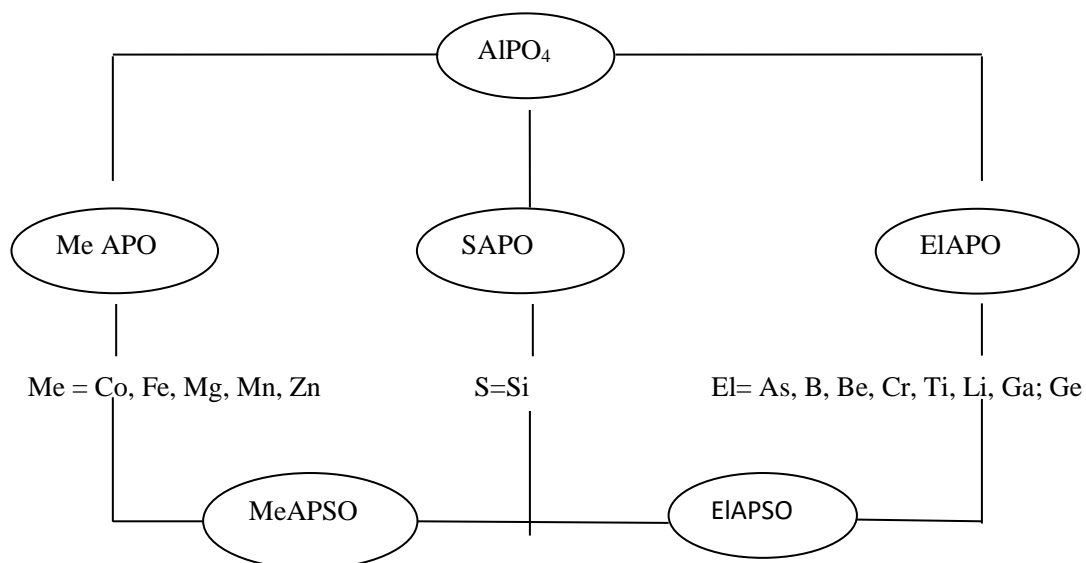


Figure II- 1 : Famille des $AlPO_{4-n}$ et dérivé revendiqués par sociétés Union Carbide.

II.2. Les méthodes de synthèse des zéolithes

II.2.1. Synthèse par voie hydrothermale

Une zéolithe synthétique s'obtient généralement par traitement hydrothermal de mélange à des températures étant comprise entre (60 – 250) et des pH basiques de (11 à

14) ou proche de neutralité (5 – 9) ce mélange réactionnel s'appelle « hydrogel » ou « gel » contient :

- Les réactifs ; sources des éléments (Si, Al ...) qui forment la charpente zéolitique .
- Un agent structurant (qui peut être organique ou inorganique).
- Un agent minéralisant (l'ion OH⁻, F⁻).
- Un solvant (généralement l'eau).

La première étape est la préparation du mélange réactionnel à une température basse (<60 C). On obtient le « gel de synthèse » ; ce dernier est obtenu en travaillant à des concentrations des réactifs très élevés. A l'intérieur ce gel les unités aluminosilicates condensé est en équilibre avec les monomères d'aluminium et de silicate. Dans la deuxième étape on porte le mélange de synthèse à sa température de cristallisation, le chauffage du mélange on diminue l'activité de l'eau et déplace l'équilibre de la condensation de la silice [51].

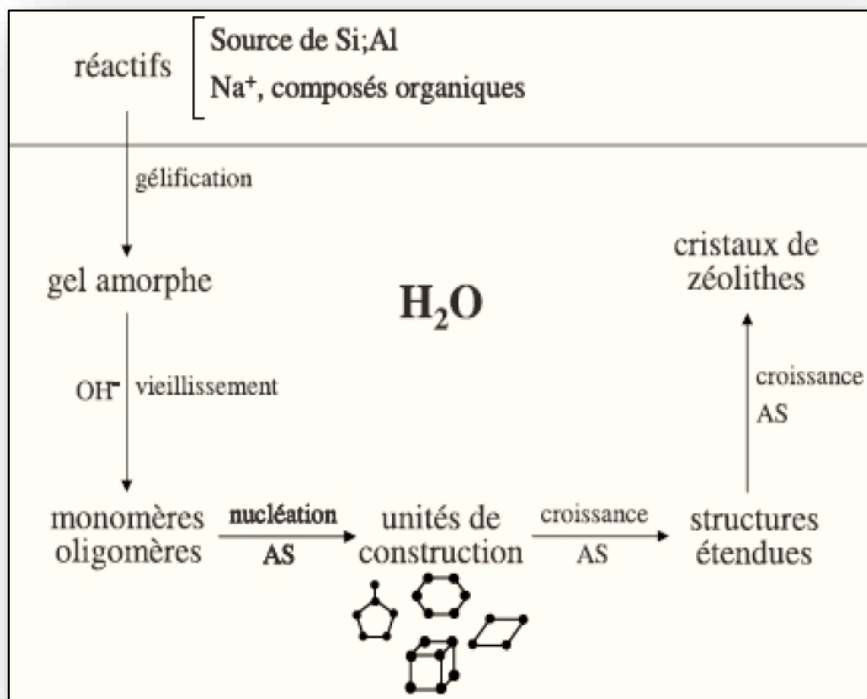


Figure II.2 : Schéma de synthèse de la zéolithe. [50]

Ce processus de synthèse des zéolithes est appelé zéolithization. Comme dans la cristallisation, la zéolithization peut être divisée en deux étapes : nucléation puis croissance des cristaux

II. 2.1.a. La nucléation

La nucléation est un phénomène thermodynamique basé sur la réorganisation et sursaturation de la solution menant à la genèse des premières mailles cristallographiques du cristal dans le milieu réactionnel, ce phénomène est actif sa vitesse augment avec la température selon Arrhenius. La première maille premières mailles cristallines sont appelés : nucléés [52].

II.2.1.b. La croissance des cristaux

La croissance est le processus durant lequel les cristaux croissent, adoptent leur morphologie propre et atteignent leur taille finale. Le mécanisme de croissance peut être défini comme étant le résultat des additions successives d'atomes ; ce mécanismes conduits à la formation d'une particule cristallins qui croit avec une certaine vitesse au dépend de la phase environnante [53].

II.2.2. Synthèse par la méthode dry gel conversion DGC

La DGC est une méthode de traitement hydrothermale où le mélange de précurseurs zéolitiques est séché et après soumis à la pression de vapeur d'un liquide. Lorsque cette pression atteint la pression de saturation, elle se condense sur les précurseurs séchés et permet leur cristallisation. Par rapport à la synthèse hydrothermale classique la DGC à plusieurs avantages sont les suivants :

- Ils permettant d'obtenir une structure zéolitiques difficilement accessibles par voie hydrothermales classique
- Il est souvent utilise dans la préparation d'un objet zéolitiques ou la zéolithization de support par cristallisation in situ
- Il permet d'élevé le taux de conversion de zéolithe [54].

II.3. Les facteurs influant l'influençant les synthèses de la zéolithe

Les zéolithes sont gouvernées par plusieurs paramètres comme : la température de cristallisation, la durée de la synthèse, le pH, l'agent nourrissant ... Une explication suscitant sur l'importance de ces facteur sera donnees si dessus

II.3.1 Nature des réactifs

Le type de sources de silice et d'aluminium est très important dans la synthèse des zéolithes. Ainsi, une source de silice très polymérisée va mettre plus de temps pour se "solubiliser" mais les cristaux de zéolithe seront généralement plus grands que ceux obtenus avec une source de silice plus réactive, avec une source plus réactives conduit à la formation des plusieurs nucléé et donc des cristaux plus petits [55].

II.3.2 Le Rapport molaire Si/Al

Le rapport molaire Si/Al est un des variables qui détermine le degré de polymérisation des espèces alumine-siliciques et aussi il intervient à la fois dans la composition de la charpente, dans la structure de la zéolithe et sa cinétiques de cristallisation, le rapport réagit à la formation de certain précurseurs permettant la cristallisation d'un type particulier de zéolithe.

Le rapport molaire Si/Al dans la zéolithe peut être augmenté par augmentation de rapport dans le mélange réactionnel.

TableauII.1 : Domaine de rapports Si/Al pour quelques zéolithes [44]

Zéolithes (type structurale)	Le rapport molaire Si/Al
Zéolithes A (LTA)	1-3
Zéolithe X, Y et EMO (FAU)	1-5
Zéolithes ZEM-5 ET Silicate (MFI)	5-∞
Zéolithes Bêta (BEA)	10-∞
Zéolithes Modernite (MFI)	3-15
Zéolithes ss-39, ITQ-9, Mu-26 (STF)	15-∞

II.3.3.L'influence du pH

Le pH joue le rôle de minéralisateur ; un minéralisateur est une espèce chimique qui rend possible la formation d'une phase organisée zéolithe à partir d'une phase solide non organisée (gel) par un processus de dissolution –précipitations (cristallisation) ; le rôle de minéralisateur est d'augmenter la concentration des espèces solubles et donc la concentration de solution. Dans la synthèse de la zéolithe les milieux sont habituellement à pH basique et souvent au-dessus de 11, l'augmentation du pH favorise la vitesse de cristallisation et diminue le rendement.

Dans la synthèse de zéolithe, les minéralisateurs sont OH^- ou F^- , les anions OH^- permettent de mobiliser la silice et l'alumine dans la solution aqueuse par la formation d'anions silicates, aluminates et aluminosilicates. L'alcalinité de la solution affecte également la composition de la zéolithe et la morphologie des cristaux [56].

II.3.4 La nature et le rôle des agents structurants

La nature des cations présents dans la synthèse des zéolithes est certainement un des facteurs essentiels qui va déterminer le type de la zéolithe formée. Ils sont introduits sous forme de bases, ce qui permet d'ajuster le pH, ou sous forme de sels.

Les premiers agents structurants utilisés étaient des cations minéraux (alcalins ou alcalino-terreux) des zéolithes de faible rapport molaire Si/Al étaient alors synthétisées. Ces cations minéraux favorisent la formation d'unités structurales rencontrées dans les charpentes zéolitiques [56].

II.3.5 Le mûrissement du gel

Le mûrissement du gel joue un rôle très important dans la synthèse des zéolithes en diminuant principalement la période d'induction et en favorisant la formation des premiers nucléi. Parfois, il est nécessaire de laisser "mûrir" [57-58] le mélange réactionnel avant de le porter à sa température de cristallisation. Cette opération consiste à laisser reposer le gel pendant une certaine durée à une température proche de la température ambiante [58].

II.3.6.Effet de l'ajout de germes sur la cristallisation des zéolithes

L'augmentation de la vitesse de cristallisation avec l'ajout de germes a été étudiée par Kerr [59]. Il a observé que la période d'induction peut être éliminée dans le cas de la synthèse de la zéolithe A (**LTA**) par l'ajout de germes de cette même zéolithe. L'effet est encore amplifié en ajoutant une quantité importante de germes dans le mélange réactionnel avant la formation du gel (pour une meilleure homogénéité du système).

Les germes se comportent alors comme des centres de nucléation privilégiés. L'ajout de germes peut également contrôler le type de zéolithe obtenue. Gora et Thomson [60] ont observé que l'ajout de germes d'hydroxosodalite (**SOD**) dans un gel, qui en absence de germes conduit à la zéolithe (**LTA**) permet la cristallisation d'hydroxysodalite.

II.3.7.Effet de la température sur la cristallisation des zéolithes

La température influe de différentes façons sur la synthèse des zéolithes, elle peut contrôler la vitesse de cristallisation, mais aussi le type de zéolithe formée. Généralement des températures de synthèse élevées conduisent à la formation de phases denses. La vitesse avec laquelle le mélange réactionnel arrive à la température de réaction est aussi un facteur important. L'atteinte rapide de la température de synthèse se traduit par une augmentation de la vitesse de dissolution du gel, une diminution de l'apparition des phases zéolitiques intermédiaires et une possible augmentation du rapport Si/Al dans le produit final [61].

II.4.8. Durée de synthèse La durée de synthèse des zéolithes :

Peut influencer la morphologie, la taille des cristaux et la pureté de la zéolithe obtenue. En effet, les zéolithes étant des phases métastables, une durée de synthèse trop courte conduira à une transformation partielle du gel en un type de zéolithe. Par contre, une durée de synthèse trop longue peut faire apparaître des phases thermodynamiquement plus stables (autres phases telles que la gismondine ou le quartz) [16]. La cinétique de réaction joue aussi un rôle très important dans le contrôle des phases zéolitiques obtenues [62]. La cristallisation des zéolithes suit la loi des réactions successives d'Ostwald. La phase initiale métastable sera suivie dans le temps par l'apparition de phases de plus en plus stables. Ceci est illustré sur la figure I-6, avec la transformation de la zéolithe A successivement en Sodalite puis en phase dense (quartz) lorsque la durée de synthèse augmente [63].

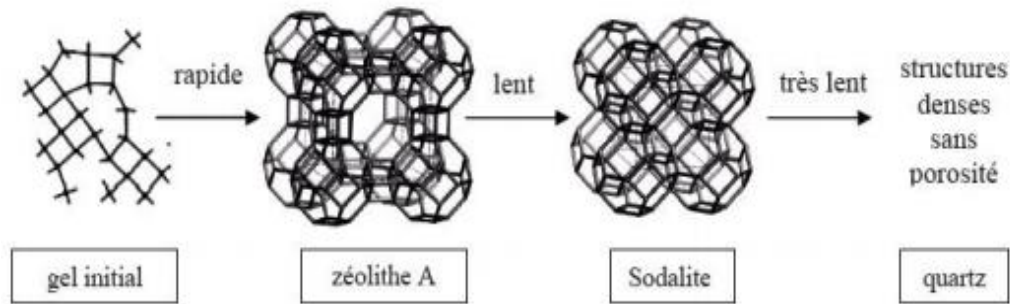


Figure II. 3 : Représentation schématique de la loi d'Ostwald ; cas de la zéolithe A.

Une séquence de réaction typique [16] dans des conditions de synthèse adéquates est:



II.4.9. Mode de préparation du mélange de synthèse

Les conditions de préparation du mélange réactionnel vont influencer sur la réactivité, et par conséquent sur le résultat de synthèse [63]. Les conditions incluent l'état physique des réactifs, l'ordre d'induction, homogénéisation du mélange etc... Nous pouvons conclure que les facteurs contrôlant la synthèse des zéolithes sont très nombreux et que chacun d'entre eux a un rôle très important dans la formation du produit désiré. Pour bien comprendre les phénomènes qui contrôlent les mécanismes de formation des zéolithes, il est alors préférable de faire varier un seul facteur à la fois.

II.4. Les applications de zéolithes

Les zéolithes synthétiques trouvent de larges applications dans des domaines aussi variés que l'échange ionique, l'adsorption et la catalyse. Les zéolithes naturelles, du fait de leur faible rapport Si/Al et de la présence d'impuretés, trouvent des applications surtout dans le domaine de l'échange ionique.

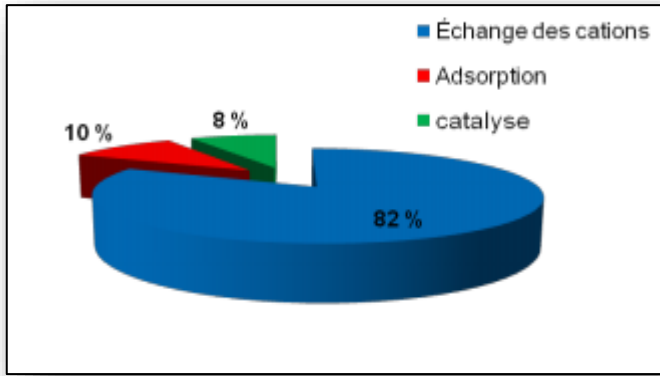


Figure II.4 : Estimations de la consommation annuelle des zéolithes dans leur application principale [64].

II.4.1 la catalyse

L'activité catalytique des zéolithes serait due aux groupements hydroxyles superficiels et dépendrait de la nature du cation échangé dans la zéolithe et de la température de la réaction. En effet, il existerait une certaine proportionnalité entre l'activité catalytique et l'un des trois paramètres suivants : L'acidité protonique, la nature du cation échangé et la température d'activation.

Aujourd'hui les catalyseurs zéolitiques jouent un rôle essentiel dans l'industrie du raffinage de pétrole et dans la pétrochimie ainsi que dans la protection de l'environnement. La catalyse est une des technologies les plus importantes dans notre monde, elle est largement utilisée dans l'industrie de production et de traitement de déchets pour l'élimination des polluants[65].

II.4.2. Adsorption

A l'état normal, les zéolithes sont saturées d'eau de cristallisation qui se trouve à l'intérieur des canaux et cavités du réseau cristallin. Les molécules d'eau peuvent être éliminées et remplacées par des molécules de taille inférieure à la dimension des pores sans détruire la structure. C'est toutefois la découverte de leurs propriétés d'adsorption sélectives de molécules organiques et également réversibles, qui a provoqué l'essor des travaux sur les zéolithes [65].

Les propriétés d'adsorption des zéolithes sont essentiellement dues à trois facteurs :

- Leur grande surface spécifique associée à la dimension parfaitement calibrée des pores.
- La taille des pores est importante
- L'existence d'un puissant champ électrostatique au sein des cavités de la structure de la zéolithe dont la présence est surtout due à la présence des cations, et d'où il en résulte une grande affinité pour les molécules polaires et polarisables.

A cela, s'ajoute l'effet de tamis: la porosité d'une zéolithe permet la séparation sélective de molécules organiques apparentées.

II.4.3.Echange d'ions

II.4.3. 1 Définition

L'échange d'ions est un procédé présent dans une solution avec des ions de même charge présents dans certaines substances insolubles. Avec ce procédé, des produits chimiques peuvent être extraits d'une solution qui contient de grandes quantités d'autres produits. L'échange d'ions est réalisé par passage de la solution à travers des solides poreux, en général des composés minéraux du groupe des zéolithes ou des résines synthétiques spécifiquement adaptées contenant de grandes molécules complexes. Certains ions de la solution remplacent des ions ou des groupes d'ions de la résine ou de la zéolithe, ions qui peuvent être ensuite éliminés ou extraits par lavage. L'échange entre les ions de la zéolithe et ceux de la solution peut être rendu plus ou moins sélectif par un contrôle de l'acidité, de la composition de la solution et de la nature de la zéolithe.

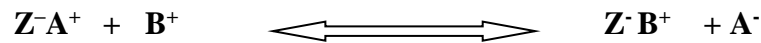
II.4.3.2 Structure des échangeurs d'ions

L'échangeur d'ions est un sel, un acide ou une base, solide et insoluble dans l'eau, mais hydraté, c'est-à-dire gonflé d'eau comme une éponge. La teneur en eau d'un matériau apparemment sec peut être de plus de 50% de sa masse totale et les réactions d'échange se déroulent dans cette eau, dite eau de gonflement ou d'hydratation, à l'intérieur de l'échangeur. Les processus d'échange d'ions sont essentiellement des réactions chimiques entre ions en solution et ions dans une phase solide insoluble. Les techniques utilisées dans l'échange sont très proches de celles utilisées dans l'adsorption, raison pour laquelle ce processus peut être considéré comme un cas spécial de l'adsorption [66].

Les échangeurs d'ions sont des composés solides insolubles ou des liquides non miscibles comportant des cations ou des anions mobiles susceptibles d'être échangés réversiblement et de manière stœchiométrique avec les ions de même signe des solutions d'électrolytes avec lesquelles ils sont mis en contact jusqu'à obtention d'un équilibre dicté par la loi d'action des masses.

II.4.3. 3 Principe et propriétés d'échange

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (échangeur d'ion) pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés. La réaction d'échange ionique peut être écrite :



A + : L'ion échangeable du matériau échangeur d'ion.

B + : L'ion existant dans la solution.

Les anions existant dans la solution ne participent pas dans la réaction d'échange ionique. Cette réaction exprime le phénomène d'échange ionique qui se produit dans le solide et dépend de plusieurs facteurs tels que la capacité d'échange, le taux d'échange et la sélectivité.

II.4.3. 3.1 Capacité d'échange

La capacité d'échange notée (q_e) représente la quantité d'ions échangeables par unité de masse ou de volume de zéolithe. Elle est en fonction du rapport Si/Al des zéolithes puisque chaque tétraèdre est généralement un site cationique échangeable. La capacité d'échange est déterminée à partir des formules de la maille des zéolithes, elles-mêmes déduites de l'analyse chimique élémentaire des éléments de base. La capacité d'échange de la zéolithe (q_e) est donnée par la relation suivante [68] :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

II.4.3. 3.2 Taux d'échange

Le taux d'échange (TE) est exprimé par le taux de substitution des ions sodium Na^+ par la relation suivante :

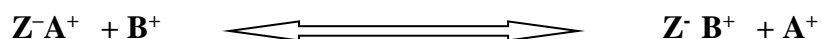
$$\text{TE}(\%) = \frac{[\text{N}_a^+]_{\text{init}} - [\text{N}_a^+]_{\text{fin}}}{[\text{N}_a^+]_{\text{fin}}} * 100$$

Ou bien on le déterminera indirectement avec l'élément fixé sur la zéolithe par la relation suivante :

$$\text{TE}(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100$$

II.4.3. 3.3 Cinétique d'échange ionique

Si on considère un échangeur ionique Z, la réaction d'échange peut s'écrire :



L'échange ionique entre une phase et une solution renfermant le cation B procède selon trois phénomènes de diffusion pouvant définir la cinétique de la réaction :

- La diffusion des ions appartenant initialement à l'échangeur de l'intérieur de celui-ci vers sa périphérie (diffusion intra particulaire).
- La diffusion de ces mêmes ions au travers d'un film liquide de quelques centièmes de mm d'épaisseur à la surface de grains (diffusion dans le film).
- La diffusion de la périphérie du film liquide au cœur de la solution. Dans le même temps, les ions B effectuent, bien entendu, le trajet inverse.

La cinétique est en fait le plus souvent contrôlée par la diffusion intra particulaire et par la diffusion dans le film, car le transfert des ions du cœur de la solution à la périphérie du film est un phénomène plus rapide.

II.4.4. La Séparation

Les propriétés de sélectivité de forme et de taille font que les zéolithes sont beaucoup utilisées en pétrochimie pour séparer différentes fractions pétrolières.

Parmi les procédés utilisés, le plus connu est la séparation des n-paraffines dans un mélange contenant des n- et iso-paraffines sur la zéolithe 5A (LTA) [68]. Ces matériaux sont utilisés dans l'industrie du pétrole pour séparer les différentes fractions pétrolières. Elles sont utilisées dans de nombreuses applications industrielles :

- 1- La séparation d'hydrocarbures paraffinés normaux dans un mélange [68].
- 2- Séchage des gaz et des liquides.
- 3- Les purifications des gaz (élimination de H₂S, et de CO₂...) par la Na-X (69).
- 4- La séparation d'un mélange de para et méta xylène sur la zéolithe H-ZSM-5 [70].
- 5- La séparation de l'azote et de l'oxygène de l'air sur la zéolithe Li-LSX [71].

Dans l'industrie de la séparation, l'utilisation de membranes zéolitiques présente

un intérêt croissant. Une membrane est un film mince qui permet le passage sélectif d'un ou de plusieurs composants d'un mélange gazeux ou liquides.

II.4.5. Les nouvelles applications

Un effort de recherche important a été réalisé pour introduire les zéolithes dans de nouveaux domaines tels que : chimie verte [72], la médecine, l'optoélectronique et la nanotechnologie [73].

Les zéolithes peuvent également être utilisées comme stabilisants de semi-conducteurs hautement dispersés (CdS, PbS) et ce pour des applications des zéolithes en biochimie et dans le cadre de l'industrie alimentaire sont diverses, parmi ces applications on peut mentionner :

- 1- Des supports pour des enzymes : les zéolithes 4A(LTA) et X (FAU).
- 2- Des compléments nutritionnels dans l'alimentation animale (Clinoptilolite) [74].

Chapitre III :
Synthèse biographique

III.1. Une revue sur la synthèse durable de la zéolite à partir des ressources de kaolinite via processus hydrothermaux

T. Abdullahi et al ont réalisé cet article leur objectif de cette synthèse est de donner aux chercheurs et aux étudiants une vue d'ensemble large mais relativement courte de l'évolution actuelle de la synthèse de la zéolite à partir de ressources naturelles, et de compléter les travaux d'autres chercheurs qui ont fait état d'un essor important dans la synthèse de la zéolite et la caractérisation de ses propriétés ainsi que dans l'étude de ses éventuelles applications industrielles. La première section de l'étude commence par une brève introduction sur les zéolithes et les structures d'encadrement des zéolithes, puis suivi par le progrès dans l'étude des zéolithes. La deuxième section a abordé le processus de synthèse hydrothermale comme principale voie de synthèse pour de nombreux matériaux de zéolithes et de zéolithe types. Plus précisément, la synthèse de la zéolite à partir de la kaolinite et les facteurs affectant la synthèse de la zéolite.

Ils ont étudié l'influence de plusieurs facteurs modifiables au ont cite les facteurs suivants : Temps et température de déshydroxylation ou Chandrasekhar et Pramada étudient l'influence de la température comme facteur responsable de la synthèse supérieure de la zéolithe NaX, signalant que la métakaolinisation au-dessus de 700 C s'est avérée plus appropriée.

Rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; Ojha et al. Ont rapporté que le contenu du gel était significativement affecté par les paramètres thermodynamiques et cinétiques pendant la nucléation. Cependant, Ríos et al. Ont estimé que la composition molaire du gel de réaction influence également plusieurs variables.

Vieillessement Noack et al ont exposé certaines techniques de la science et de la technologie des zéolithes pour modifier les propriétés des zéolithes, ils considèrent le vieillissement comme un intervalle après la composition du gel de réaction et la cristallisation.

Julbe a fait une brève revue des membranes des zéolithes et a décrit que le vieillissement est crucial car il affecte la nucléation et la cinétique de croissance des cristaux des zéolithes

Temps et température de cristallisation : La température et le temps sont les conditions de cristallisation les plus importantes nécessaires à la synthèse d'un type particulier de zéolite

Les travaux pionniers de Ciric, Kirk et Lechert ont établi que la température de cristallisation influence grandement le mécanisme de nucléation et de croissance dans la formation des zéolites [75].

III.2. Synthèse et caractérisation de la zéolithe NaP en utilisant des déchets de kaolin comme source de silicium et d'aluminium

Edemario Araujo Hildebrando et al, ont étudié La synthèse de la zéolithe NaP à partir de déchets de kaolin, provenant de la région amazonienne, comme source prédominante de silicium et d'aluminium, Le processus de zéolithization a eu lieu dans des conditions hydrothermales en utilisant l'autoclavage statique. Dans la première série d'expériences, la réaction hydrothermale a été réalisée à 115 °C pendant 20 heures, le gel de synthèse a été préparé, en mélangeant 2,53 g de déchets de kaolin, de NaOH et de métasilicate de sodium (tableau 1). La composition des lots a été calculée de manière stoechiométrique avec un mélange réactionnel de $3\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - x\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, avec des valeurs de x dans la gamme de 3,5 à 5,0 mol.

Dans la deuxième série d'expériences, les conditions de synthèse suivantes ont été évaluées : la température (90, 95, 100 et 115 °C à 20 heures) et le temps (6, 20, 24 et 48 heures à 90 °C). Les échantillons étaient basés sur la composition molaire $4\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 4\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ en utilisant 2,18 g de déchets de métakaolin, 1,569 g de NaOH et 4,157 g de $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Dans aucune des expériences, l'étape de vieillissement n'a été appliquée au gel. Le volume d'eau ajouté dans l'autoclave était de 40 ml, et les réactions de zéolitisation se sont produites sans agitation. Par la suite, les produits de la synthèse formés ont été lavés par filtration, avec de l'eau distillée jusqu'à un pH de 7-8, puis soumis à un séchage à 100 °C pendant 24 heures. Les conditions de la synthèse sont résumées dans le tableau 1 [76].

Tableau III.1 : échantillon de conditions de synthèses

Essai	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O.SiO ₂ .5H ₂ O, g	NaOH, g	Température, °C	Temps, h
Première série					
Effet de l'initial SiO₂ /Al₂ O₃					
01	3.5	3.117	1.411	115	20
02	4.0	4.157	0.941	115	20
03	4.5	5.196	0.471	115	20
04	4.8	5.819	0.187	115	20
05	5.0	6.235	---	115	20
Deuxième série					
Effet de température de cristallisation					
01	4.0	4.157	1.569	90	20
02	4.0	4.157	1.569	95	20
03	4.0	4.157	1.569	100	20
04	4.0	4.157	1.569	115	20
Effet de temps de cristallisation					
01		4.157	1.569	90	6
02		4.157	1.569	90	20
03		4.157	1.569	90	24
04		4.157	1.569	90	48

III.3. Synthèse et caractérisation de la zéolite A par transformation hydrothermale du naturel jordanien kaolin

Mousa Gougazeh & J.-Ch. Buhl : on réalise une synthèse des matériaux zéolitiques par transformation hydrothermale de kaolin naturel jordanien dans des solutions

de NaOH de différentes concentrations a été étudiée à 100 C pendant 20 h. Un mélange de zéolite A, de quartz et d'hydroxysodalite (HS) a été obtenu. La zéolite A est d'une grande importance industrielle en raison de ses propriétés de tamisage moléculaire, d'échange d'ions et d'adsorption d'eau. Avec un rapport molaire Si/Al presque égal à un. La zéolite A était le principal produit avec des concentrations de NaOH de 1,50-3,50 M, ce qui a été confirmé par la radiographie, l'infrarouge et le MEB. La zéolite A peut être obtenue à partir de kaolin naturel dans les conditions appliquées montrant que la métakaolinisation peut être observée à 650 C, ce qui est beaucoup plus bas que les températures données dans les travaux précédents, 700-950 C. Les produits obtenus à partir des expériences ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)[77].

III.4 Synthèse de zéolite de type A à partir de bentonite par activation par fusion alcaline à l'aide de Na₂CO₃

Hon chao Ma et al, ont penchés sur des études d'optimisation ont été réalisées pour la synthèse de la zéolite A par une méthode hydrothermale utilisant de la bentonite activée par des alcalis comme matière première. Le processus d'activation de la fusion alcaline et l'optimisation de la composition ont été étudiés par TG-DTA, XRD, et la capacité d'échange d'ions de calcium. Il a été constaté qu'un mélange d'alumine supplémentaire (hydroxyde d'aluminium) et de bentonite était converti en silicate de sodium, aluminate de sodium et aluminosilicate hautement réactifs par activation par fusion alcaline en utilisant du Na₂CO₃ à haute température. , le processus d'activation de la fusion alcaline et l'optimisation de la composition du mélange réactionnel (SiO₂/ Al₂O₃, Na₂O/SiO₂, et H₂O/Na₂O) ont été étudiés. On a obtenu une zéolite A d'une cristallinité maximale de 82,7 % et d'une capacité d'échange d'ions de calcium de 302 mg de CaCO₃/g dans des conditions optimales. L'impureté de quartz de l'argile d'origine n'apparaît pas comme un contaminant dans les produits finaux [78].

III.5 Synthèse et caractérisation de la zéolite LTA par transformation hydrothermale d'une palygorskite algérienne naturelle

Lamia Dali Youcefa et al, Une argile algérienne riche en palygorskite (Sif Pal) a été sélectionnée comme source de Si pour synthétiser de la zéolite LTA plus pure par un traitement hydrothermal à l'aide d'aluminate de sodium, avec des dimensions et des morphologies appropriées utiles pour les applications de détergents (**Kosanovic et al**,

2011), en contrôlant différents paramètres qui influencent fortement la synthèse de la zéolithe LTA, tels que la concentration en acide, la solution alcaline, la source d'aluminium et le temps de nucléation et de cristallisation. En utilisant la palygorskite chinoise, une étude similaire a déjà été réalisée par **Jiang et al. (2012)** et ils obtiennent de la zéolithe LTA avec une morphologie cubique d'environ 2 μm en taille. Dans le présent travail, cette palygorskite est utilisée comme source de silice pour produire de la zéolithe LTA en suivant deux étapes, l'activation acide de la palygorskite et la synthèse hydrothermale de la zéolithe.

Le Sif Pal est activé sous reflux à l'aide de solutions d'acide chlorhydrique à différentes concentrations (4, 6 et 7 mol.L⁻¹) dans un rapport de 50 g.L⁻¹, puis analysé par XRD, MEB et XRF. Le produit sélectionné (PalH1) est mélangé à des solutions de NaOH à différentes concentrations (1, 2, 3, 4 et 5 mol.L⁻¹), à diverses quantités de NaAl₂O₃ (1, 2, 3 et 5 g) et analysé après plusieurs fois la nucléation (1,2, 3 et 5 h) et la cristallisation (6, 18 et 24 h) pour vérifier l'influence de ces paramètres sur la synthèse de la zéolithe LTA. Pour obtenir de la zéolithe LTA presque pure (> 98%), les meilleures conditions expérimentales étaient : 3 mol.L⁻¹ de solutions de NaOH, 3 g d'aluminate de sodium, 3 h pour la nucléation et 24 h pour la cristallisation [79].

III.6. Echange de Cr (III) sur zéolithes obtenues à partir de kaolin et mordénite naturelle

Des zéolithes à haute capacité d'échange Cr (III) ont été synthétisées à partir de kaolin et de Mordénite naturelle. Les phases intermédiaires et finales les produits ont été caractérisés par diffraction des rayons X, spectroscopie FTIR, microscopie électronique à balayage, analyse thermogravimétrique, Capacité d'adsorption de N₂ et d'échange de chrome (CrEC). De plus, des phases zéolitiques précises ont été identifiées à l'aide du programme TOPAS basé sur le raffinement Rietveld. La synthèse hydrothermale à partir du kaolin conduit à la formation d'un mélange de zéolites-X et A.

La période de traitement hydrothermal de la zéolite-X (groupe spatial Fd-3) apparaît comme la phase dominante. Dans la synthèse de la mordénite naturelle un il se forme un mélange de zéolite-Y (Fd-3m) et de zéolite orthorhombique-P2 (Pnma 62), obtenant une zéolite-P plus pure avec l'augmentation du temps de réaction.

Les différences de déroulement du processus de cristallisation / transformation dans les deux systèmes s'expliquent par les différences de vitesse de dissolution des matières de départ en milieu alcalin. Le CrEC des produits de synthèse a été déterminé par

le type de zéolite et la fraction de phase amorphe dans le produit solide. Il a été constaté que le CrEC le plus élevé est obtenu pour les produits de synthèse contenant des zéolithes de type FAU. L'échange de chrome sur les zéolithes FAU est favorisé en raison de la plus grande ouverture des pores, ce qui facilite la diffusion de gros ions chrome hydratés dans les sites d'échange cationique internes.

Les produits de zéolite synthétisés ont présenté plus de Cr (III) capacité d'échange que les zéolithes commerciales. Ces résultats suggèrent que l'utilisation de ces matériaux synthétisés dans l'élimination du Cr (III) des eaux usées industrielles pourrait être prometteuse[80].

III.7.Synthèse du ZSM-5 à partir de kaolin de Grahamstown impur et enrichi : Effet de la teneur en kaolinite, des températures de cristallisation et du temps

Le kaolin brut obtenu à Grahamstown, en Afrique du Sud a été enrichi par tamisage humide et filtration avant utilisation dans la synthèse de zéolite ZSM-5 par traitement hydrothermal à différentes températures (120-190 ° C) et fois (24–96 h) sous pression autogène.

Les impacts de la teneur en kaolinite et des paramètres de cristallisation (c.-à-d. température et temps) sur la formation de ZSM-5 ont été étudiés. Les phases minéralogiques, la morphologie, la surface et les caractéristiques de porosité des matériaux synthétisés ont été étudiées en utilisant XRF, XRD, FT-IR, Analyses HRSEM-EDS et physisorption N₂ (BET). Des essais catalytiques ont été réalisés dans un réacteur à lit fixe, WHSV de 8 h-1 et une température de 350 ° C à pression atmosphérique en utilisant du 1-hexène comme charge. Bénéfice diminué la teneur en impuretés dans l'argile et l'augmentation de la teneur en kaolinite qui ont abouti à la formation de ZSM-5 pur zéolite. XRD et HR-SEM ont révélé que le ZSM-5 synthétisé à partir de kaolin brut contenait du quartz et formait un composite revêtu de ZSM5 / quartz. La température et le temps étaient essentiels pour contrôler la pureté de la phase et la cristallinité de ZSM-5. À une température de synthèse de 190 ° C, le ZSM-5 transformé en un quartz plus stable thermodynamiquement phase. La condition optimale pour synthétiser du ZSM-5 pur à partir de cette argile s'est avérée être de 150 ° C pendant 48 h.

La morphologie, la surface et la porosité du ZSM-5 ont changé avec une augmentation du temps de cristallisation. ZSM-5 avec une surface externe élevée et la présence de mésopores ont été observées dans les produits synthétisés à 150 ° C pendant

24 h. La microporosité s'est développée avec le temps et le ZSM-5 est devenu plus cristallin. Le catalyseur des études de performance ont indiqué que le ZSM-5 synthétisé à partir de kaolin brut et enrichi lors de la cristallisation conditions 150 ° C et 48 h avaient une bonne activité de transformation du 1-hexène et une sélectivité élevée pour la gamme d'essence les hydrocarbures. La présence de quartz dans le catalyseur a amélioré la stabilité et la sélectivité du catalyseur en C10 + les hydrocarbures [81].

III.8.Synthèse de zéolite de type X à partir de kaolin désaluminé par réaction avec du soufre Acide à haute température

La zéolite de type X a été synthétisée à partir de kaolin préalablement désaluminé par réaction avec de l'acide sulfurique à température élevée pour augmenter son rapport $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$. Toutes les étapes de la synthèse de la zéolithe de type X à partir de le kaolin désaluminé a été étudié. Les paramètres analysés comprenaient la température, le temps, la vitesse d'agitation et ratios de composition. Les valeurs optimales pour les variables étaient les suivantes: Dans l'étape de formation du gel, la température était de 60 ° C, la durée était de 1 h et la vitesse d'agitation était de 450 tr / min. Dans l'étape de vieillissement, la température était 20 ° C et le temps était de 12 h. Dans l'étape de cristallisation, la température était de 80 ° C, la durée était de 24 h et la vitesse d'agitation était de 0 tr / min. Les rapports molaires optimaux étaient $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3=3,2$, $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{SiO}_2=1$, $\text{H}_2\text{O} / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})= 30$ et $\text{K}_2\text{O} / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})=0,1$. Des différences significatives avec d'autres travaux ont été observées, notamment dans les étapes de vieillissement et de cristallisation. Ces variations dans le processus de synthèse peuvent être causées par des changements dans la structure du kaolin se produisant lors de la désaluminé avec de l'acide sulfurique [82].

III.9.Synthèse de zéolite A à partir de palygorskite via activation acide

La zéolite A a été synthétisée avec succès à partir de la palygorskite (PAL) par activation acide suivie d'un traitement hydrothermal. Les paramètres qui ont affecté la synthèse de la zéolite A tels que la concentration d'acide, le temps de cristallisation et le rapport molaire $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ont été étudiés. La procédure de synthèse clé était la conversion de PAL en silice amorphe par activation acide qui a été renforcée par l'augmentation de la concentration de HCl .Sous la condition d'une faible concentration en HCl (1 mol / L) ou d'un temps de cristallisation court (1 h), la sodalite avec une faible capacité de liaison au calcium (CBC) a été synthétisé. Une concentration élevée en HCl (3

mol / L) et un bon le temps de cristallisation (5 h) était nécessaire pour la formation de la zéolite A dans une large gamme de molaires $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ratios (1,53–3,05). Dans les conditions ci-dessus, la taille des particules et la valeur CBC de la zéolite A synthétique étaient 2 μm et 318 meq / 100 g.

Dans cette étude, la zéolite A a été synthétisée avec succès à partir de PAL via l'acide activation suivie d'un traitement hydrothermal in situ. En raison de meilleure dissolution des ions métalliques structuraux en utilisant une concentration plus élevée de HCl et un temps d'activation acide plus long, le PAL a été converti en silice amorphe efficacement. Pour synthétiser la zéolite A à haute cristallinité, un temps de cristallisation approprié tel que 5 h était nécessaire. Pendant la cristallisation temps pendant 5 h, zéolite A synthétisée à partir de PAL prétraité avec 3 mol / L HCl solution pendant 48 h a montré une excellente capacité de liaison du calcium de 318 meq / 100 g, et le temps de cristallisation plus long ne pouvait pas améliorer considérablement la valeur CBC. Concentration plus faible de HCl (1 mol / L) ou un temps de cristallisation plus court (1 h) entraînerait la formation de sodalite, conduisant à la diminution de la valeur CBC des zéolites synthétiques. De plus, la zéolite A pourrait être obtenue dans une large gamme de $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ molaire ratios (1,53–3,05) et tous présentaient des valeurs élevées de CBC. Ces résultats révèlent que l'activation acide est un facteur important pour la synthèse de la zéolite A à partir de PAL, qui pourrait être une technique prometteuse pour la synthèse d'autres zéolithes à partir de PAL ou d'autres minéraux argileux [83].

III.10.Zéolites synthétisées hydro thermiquement à base de kaolinite

De nombreux types de zéolithes ont été développés à base de kaolinite les années précédentes. Cette revue se concentre sur les rapports actuels sur les zéolithes à base de kaolinite et les facteurs importants dans leur synthèse. Parmi les facteurs discutés

Dans cette revue sont l'effet du rapport molaire $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ (Si / Al) du mélange de gel, le temps de méta kaolinisation et température, condition de vieillissement, alcalinité et temps et température de cristallisation. Cet examen ne couvre que le les plus récents papiers sur la zéolite à base de kaolinite publiés de 2005 à aujourd'hui. Une brève discussion sur l'évolution des zéolithes est également incluse.

Dans la synthèse hydrothermale de zéolithes à base de kaolinite, vieillissement pour 48 h à température ambiante convient à différents types de zéolithes et métakaolinisation de 600 à 700 ° C, où la durée de 2 h suffit pour transformer la kaolinite

en un état amorphe. Cependant, là sont plusieurs facteurs cruciaux dont il faut tenir compte pour produire des zéolithes. Un faible rapport molaire Si / Al ($\text{Si} / \text{Al} \leq 5$) produit des SAPO, divers types de zéolithes LTA et X. D'autre part, rapport molaire Si / Al élevé ($\text{Si} / \text{Al} \geq 5$) produit des zéolithes bêta et ZSM-5, et divers types de zéolite Y. La concentration de NaOH ≤ 3 M est la plus appropriée pour la zéolite puisque une concentration plus élevée diminuera la cristallinité relative et produira hydroxysodalite comme impuretés. La température de cristallisation doit être ≥ 70 ° C et ≤ 200 ° C car la température ≤ 70 ° C ne suffit pas pour synthétiser des espèces cristallines. La cristallinité augmente avec le temps. Cependant, 24 à 120 h de temps de cristallisation sont suffisants pour synthétiser zéolite [84].

III.11. Conclusion

- Les résultats indiquent que les produits de zéolite obtenus contiennent de la zéolite A comme phase constitutive majeure, tandis que l'hydroxysodalite (HS) et le quartz ont été trouvés comme phase mineure phases.
- À une exception près, le métakaolin non transformé ne s'est produit qu'en quantités considérables à 1,0 M de NaOH.
- La quantité de métakaolin non transformé diminue probablement avec l'augmentation de la concentration de NaOH.
- D'autre part, la quantité de HS augmente avec l'augmentation de la concentration de NaOH, ce qui pourrait expliquer la diminution de la quantité de zéolite A.
- Il a été constaté que les produits synthétisés contenaient du quartz les phases sous forme d'impuretés provenant des échantillons de kaolin naturel La zéolite A a été synthétisée par voie hydrothermale en utilisant le kaolin comme matière première.
- Le kaolin a été suggéré comme une matière première faisable et économique pour la production industrielle pratique de la zéolite A.
- La réaction entre les mélanges et le Na_2CO_3 se produit à 760-830 °C, donnant Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_3$, et $\text{Na}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ comme produits principaux.
- L'interaction avec l'eau produit un gel d'aluminosilicate, qui peut être converti en zéolite A.

- Le quartz, en tant que matériau non extractible, n'est jamais apparu comme contaminant dans les zéolithes produites.
- La zéolithe LTA est synthétisée avec succès à partir de Sif Pal naturel et bon marché en deux étapes simples : la lixiviation acide et le traitement hygrothermiques.
- Le traitement de l'argile brute riche en palygorskite avec une solution de HCl 4 mol.L⁻¹ pendant 48 h est nécessaire pour obtenir une source de silice.
- Au cours du traitement hygrothermique, différents paramètres ont été testés pour fixer les conditions optimales de formation de la zéolithe LTA et ont constaté qu'en dehors de l'activation acide de la palygorskite et du temps de cristallisation, d'autres paramètres tels que l'alcalinité, la quantité d'aluminate et le temps de nucléation sont également cruciaux.
- Les meilleurs résultats sont obtenus si la concentration de NaOH conduit à 3 mol.L⁻¹, la quantité d'aluminate à 3 g, un temps de nucléation de 3 h et un temps de cristallisation de 24 h.
- Les meilleures conditions expérimentales étaient : 3 mol.L⁻¹ de solutions de NaOH, 3 g d'aluminate de sodium, 3 h pour la nucléation et 24 h pour la cristallisation.
- Les produits de zéolithes synthétisées ont présenté une capacité d'échange de Cr (III) plus élevée que celle du commerce zéolithes.
- Température a eu un grand effet sur la vitesse de nucléation et la pureté de la ZSM-5 synthétisée.
- Le% de cristallinité relative déterminé à partir de la DRX augmentée avec le temps à une cristallisation optimale température de 150 ° C mais à 120 ° C la zéolithe a subi transformations de phase mais a montré une bonne cristallinité à 96 h temps de cristallisation.
- Il a également été démontré que le temps de cristallisation avait un effet sur les propriétés physiques du ZSM-5.

- Pour synthétiser la zéolite A à haute cristallinité, un temps de cristallisation approprié tel que 5 h était nécessaire.
- De plus, la zéolite A pourrait être obtenue dans une large gamme de $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ molaire ratios (1,53–3,05) et tous présentaient des valeurs élevées de CBC.
- De plus, la zéolite A pourrait être obtenue dans une large gamme de $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ molaire ratios (1,53–3,05).
- Un faible rapport molaire Si / Al ($\text{Si} / \text{Al} \leq 5$) produit des SAPO, divers types de zéolites LTA et X.
- D'autre part, rapport molaire Si / Al élevé ($\text{Si} / \text{Al} \geq 5$) produit des zéolites bêta et ZSM-5, et divers types de zéolite Y.
- Un faible rapport molaire Si / Al ($\text{Si} / \text{Al} \leq 5$) produit des SAPO, divers types de zéolites LTA et X.
- D'autre part, rapport molaire Si / Al élevé ($\text{Si} / \text{Al} \geq 5$) produit des zéolites bêta et ZSM-5, et divers types de zéolite Y.

Conclusion général

Les zéolithes sont des matériaux microporeux qui ont une structure très régulière formée par un réseau tridimensionnel. Elles sont utilisées dans plusieurs domaines tels que l'adsorption, la catalyse, l'échange ionique.

Dans notre étude on s'est intéressé à la synthèse de la zéolithe d'une source naturelle (l'argile), dans notre travail, nous avons cherché à définir les conditions de synthèse permettant d'élaborer des zéolithes pures et bien cristallisées. Nous avons suivi le protocole de synthèse hydrothermal.

Cette synthèse nécessite des caractérisations pour caractériser notre zéolithe, la caractérisation par diffraction des rayons X confirme la cristallinité et la pureté de zéolithe. Pour atteindre cet objectif, nous avons examiné l'influence des paramètres comme la température et le temps de cristallisation, l'influence de pH ; la nature et source

Afin de montrer l'efficacité de notre zéolithe synthétisée il aurait dû être appliqué dans un domaine de l'adsorption nous ne pouvions pas pu l'appliquer, en raison des circonstances que traversant l'Algérie et le monde à cause de la pandémie corona. Nous avons donc mené une étude de synthèse bibliographique des travaux précédents.

List des références *bibliographiques*

- [1] : J.Rouquerol, D.Avnir, C.W.Fairbridge, D.H.Everstt, J.H.Haynes, N.Pernicone, J.D.F.Ramsay, K.S.W.Sing and K.K.Unger, *Pure Applied Chem.*, **66(8)** (1994).
- [2] : J.Patarain, O. Spalla, F. DI Renzo, *Systèmes inverses: les solides nanoporeux*, 2011, 11,315-317
- [3]: Park, E. D.; Lee, D.; Lee, H. C., Recent progress in selective CO removal in a H₂-rich stream. *Catal. Today FIELD Full Journal Title: Catalysis Today* 2009, 139, (4), 280- 290.
- [4]: Echigo, M.; Shinke, N.; Takami, S.; Tabata, T., Performance of a natural gas fuel processor for residential PEFC system using a novel CO preferential oxidation catalyst. *J. Power Sources FIELD Full Journal Title: Journal of Power Sources* 2004, 132, (1-), 29-35.
- [5] : NOUR, Zalfa. Modélisation de l'adsorption des molécules à fort impact sur l'environnement et la santé dans des matériaux nanoporeux en couplant des approches quantiques et classiques. 2011. Thèse de doctorat. Ecole nationale supérieure de chimie
- [6] : Kim, Y. H.; Park, E. D.; Lee, H. C.; Lee, D.; Lee, K. H., Preferential CO oxidation over supported noble metal catalysts. *Catal. Today FIELD Full Journal Title: Catalysis Today* 2009, 146, (1-2), 253-259.
- [7]: A.F. Cronstedt, *Akad. Handl. Stockholm*, 18 (1756) 120-130.
- [8] : Li, Z.; Mi, W.; Gong, J.; Lu, Z.; Xu, L.; Su, Q., CO removal by two-stage methanation for polymer electrolyte fuel cell. *J. Nat. Gas Chem. FIELD Full Journal Title: Journal of Natural Gas Chemistry* 2008, 17, (4), 359-364.
- [9] : Majlan, E. H.; Daud, W. R. W.; Iyuke, S. E.; Mohamad, A. B.; Kadhum, A. A. H.; Mohammad, A. W.; Takriff, M. S.; Bahaman, N., Hydrogen purification using compact pressure swing adsorption system for fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy FIELD Full Journal Title: International Journal of Hydrogen Energy* 2009, 34, (6), 2771-2777
- [10]: Maurin, G.; Llewellyn, P. L.; Bell, R. G., Adsorption Mechanism of Carbon Dioxide in Faujasites: Grand Canonical Monte Carlo Simulations and Microcalorimetry Measurements. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, (33), 16084-16091.

- [11]: Huang, Y.-f.; Ma, Z.-f.; Liu, X.-q.; Yao, H.-q., Monte Carlo simulation of CO₂ adsorption in FAU zeolites. *Tianranqi Huagong FIELD Full Journal Title: Tianranqi Huagong* 35, (5), 34-38.
- [12]: Wang, H.; Qi, Y.; Liu, Y., Molecule simulation of CO₂/CH₄ adsorption and separation in activated carbons. *Yingyong Huagong FIELD Full Journal Title: Yingyong Huagong* 39, (9), 1366-1369
- [13] : YAHIAOUI, N. Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou, 2012.
- [14] : GENERAL SOURCES OF INFORMATION, U.S. Geological Survey Publication; Zeolites in sedimentary rocks. Ch. in *United States Mineral Resources, Professional Paper* 820, 1973.
- [15]: D.W. Breck,,*Zeolites Molecular Sieves-Structure Chemistry and Use*""", John Wiley. Interscience, New York, (1974)
- [16]: Meier, W. M. *Molecular Sieves, Soc. Chem. Ind. London*, P. 10, (1968)
- [17]: Jha, Bhagwanjee, and Devendra Narain Singh. *Fly Ash Zeolites: Innovations, Applications, and Directions*. Vol. 78. Springer, 2016.
- [18] : J. C. Védrine, *Les Techniques physiques d'étude des catalyseurs*, Technip Paris, 1988, 600.
- [19] : International Zeolithe Association, Database of Zeolite Structures, <http://www.izastructure.org>.
- [20] : Scott, M.A., Kathleen, A.C., Dutta, P.K.: *Handbook of zeolite science and technology*. CRC Press, New York (2003). ISBN 0-8247-4020-3
- [21] : Mineralogy Database. <http://www.webmineral.com>. Accessed 04 Sept 2015.
- [22] : Kumar, P., Mal, N., Oumi, Y., Yamanaa, K., Sanoc, T.: Mesoporous materials prepared using coal fly ash as the silicon and aluminium source. *J. Mater. Chem.* 11, 3285–3290 (2001).

- [2]: Querol, X., Alastuey, A., Moreno, N., Alvarez, A.E., Garcí'a-Sa'nchez, A., Cam, J., Ayora, C., Simon, M.: Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash. *Chemosphere* 62, 171–180 (2006)
- [24]: Scott, J., Guang, D., Naeramitmarnsuk, K., Thabuot, M., Amal, R.: Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 63–69 (2001)
- [25]: Elliot, A.D., Zhang, D.K.: Controlled release fertilizers, a value added product produced from fly ash. Cooperative research Centre for coal in sustainable development, Centre for fuels and energy, Curtin University of Technology, Australia. (2005). Accessed 04 Sept 2015
- [26]: Querol, X., Moreno, N., Alastuey, A., Juan, R., Andres, J.M., Lopez-Soler, A., Ayora, C., Medinaceli, A., Valero, A.: Synthesis of high ion exchange zeolites from coal fly ash. *Geologica. Acta.* 5(1), 49–57 (2007).
- [27]: Jha, B., Singh, D.N.: A review on synthesis, characterization and industrial application of fly ash zeolites. *J. Mater. Edu.* 33(1–2), 65–132 (2011).
- [28]: Zeolites. <http://www.encyclopedia.com>. Accessed 20 June 2012.
- [29]: Sulaiman, S.K.: Preparation of synthetic zeolites from coal fly ash. *Solid. State. Sci. Technol.* 16(1), 107–113 (2008).
- [30]: Davis, M.E., Lobo, R.F.: Zeolite and molecular sieve synthesis. *J. Mater. Chem.* 4, 756–768 (1992)
- [31]: Beving, D.E., O'Neill, C.R., Yan, Y.: Hydrophilic and anti-microbial low silica zeolite LTL and high silica zeolite MFI hybrid coatings on aluminium alloys. *Micropor. Mesopor. Mater.* 108, 77–85 (2008).
- [32]: Wang, D.J., Tang, Y., Dong, A.G., Zhang, Y.H., Wang, Y.J.: Hollow cancrinite zeolite spheres in situ transformed from fly ash cenosphere. *Chin. Chem. Lett.* 14(12), 1299–1302 (2003).
- [33]: Wu, D., Zhang, B., Yan, L., Kong, H., Wang, X.: Effect of some additives on synthesis of zeolite from coal fly ash. *Inter. J. Miner. Process.* 80(2–4), 266–272 (2006).

- [34]: Rios, C.A.R., Williams, C.D., Roberts, C.L.: A comparative study of two methods for the synthesis of fly ash-based sodium and potassium type zeolites. *Fuel* 88, 1403–1416 (2009).
- [35]: Tanaka, H., Fujii, A.: Effect of stirring on the dissolution of coal fly ash and synthesis of pure-form Na-A-X zeolites by two-step process. *Adv. Powder Technol.* 20, 473–479 (2009).
- [36]: Moreno, N., Querol, X., Ayora, C., Alastuey, A., Fernandez, P.C., Janssen, J.M.: Potential environmental applications of pure zeolitic material synthesized from fly ash. *J. Environ. Eng.* 127(11), 994–1002 (2001)
- [37]: Jovanovic, V., Dondur, V., Damjonovic, L., Zakrzewska, J., Tomasevic, and C.M.: Improved materials for environmental application: surfactant-modified zeolites. *Mater. Sci. Forum* 518, 223–228 (2006)
- [38]: A.R. Pozharskii, A.F.Soldarenkov, A.T. Kratitzky, “Heterocycles in life and society: an introduction to heterocyclic chemistry, biochemistry and applications”, 2nd. (1997).
- [39]: R.A. Katritzky, W.C. Rees, E.F.V. Scriven, “Comprehensive heterocyclic chemistry II”, 1st. Oxford. (1996).
- [40]: Z.Gordi, M.Vazan, *J.Part.Sci.Technol.*1 (2015)253.
- [41]: K.Sivakumar, A Kathirvel, A.Lalitha, *Tetrahedron.Lett.*51 (2010)3018.
- [42]: S.U.Bhat.R.A.Naikoo, M.A.Mir, R.Tomar, *Int.J Curr.Pharm.RES.*8 (2016)36.
- [43] : X. Zou, *Appl. A. Catal. A .Gen.* 451 (2013) 12.
- [44] : J.I. Trujillo, J .R. Kiefer, W. Huang, A. Thorarensen, L. Xing, N.L. Caspers, J, E. Day, K .J. Mathris, K ,K. Kretzmer , B. A. Reitz , A. Weinberg ,R.A.Stegman , R ,A. Wrightstone , L. Christine , R. Compton , X .Li ,*Med . Chem. Lett .*19(2009) 908. J
- [45]: D.Sharma, B.Narasimhan, P.Kumar, V.Judge, R.Narang, E.Clercq, J.Balzarini, *Eur .J.Med .Chem .*44(2009)2347
- [46]: S.Kumar, J.Boehm, J.C.Lee, *Nat .Rev .Drug Disc.*2 (2003)717
- [47]: S.Laufer, P.Koch, *Org.Biomol.V.Chem.*6 (2008)437

- [48] : A.J.King,D.R.Patrick, R.S Batorsky , M.L.Ho,H.T.Do S.Y.Zhang,R.Kumar ,A.K .Rusnak , D.M.Wilson ,E.Hugger.L.Wang ,F.Karreth, J.C.Lougheed,J.lee , D.Chau ,T. J.Stout, E.W.May.C.M.Rominger ,M.D.Schaber , L.Luo ,A,S .Lakdawala ,J.L.Adams ,R,G.Contrector ,K.S.M.Smalley ,M.Herlyn,M.M.Morrissey,D.A.Tuveson , P.S.H .Cancer Res .66 (2006)11100.
- [49]: K .W.Bmadh, R.A. Bideaux, E Anthony-Morton B.G.Nichols, “The handbook of mineralogy: mineralogical society of America”, Cambri, (2000).
- [50]: J. L .Guth, H .Kessler. dans “Catalysis and Zeolites ”,J . Weitkamp , L . Puppe (Eds), Springer, Berlin, 1999, 1.
- [51]: B. Mutaftschiev dans: « The Atomic Nature of Crystal Growth », Materials Science, Springer, Berlin, **2001**.
- [52]: P.R.H.P, Rao. K.Ueyama, M.Matsukata, *Appl.catal.A: General*, 166(1998)
- [53]: T.Antonic, B.Subotic, v.kaucic, R.w.Tompson, Stud.Surf.sci.catal.eds. ; I.Kiricsi, G.pal-borbely, J.B.Nagy, H.g.karge, Elsevier, Amsterdam 125(1999)337.
- [54]: E.M.Flanigen, R.L.Patton, Application: U.S.Pat.4073865. (1978).
- [55]: R.M.Barrer, *Zeolites*.1 (1981)130.
- [56]:J.Bronic, B. Subotica, I.Smit, Lj.A.Despotovic, stud.Surf.sci .Catal.P.J.Grober, W.J.Mortier, E.F.Vansant, G.Schultz-Ekloff, Amsterdam.37 (1988)107.
- [57] : Kerr G. T, *J.Phys .Chem*, 70 (1996) 1047.
- [58] : Kim, G. J. et Ahn, W. S., *Zeolites*, 11 (1991) 745.
- [59]: Gora L., Thompson R .W. *Zeolites*, 15 (1995) 526
- [60] : Schmidt W., “Handbook of Porous solids”, Ed. Schüth F., Sing K. S. W., Weitkamp J., Wiley-Vch, Weinheim, (2002) Vol. Ii, 1087.
- [61]: Francis R. J. O’hare D. J, *Chem. So. Dalton, Trans*. 19 (1998) 313.
- [62]: E. Yousefi, C. Falamaki; Intensive mechanical pre-treatment of hydrogel in zeolite synthesis: X zeolite synthesis system case study; Iran; *Chemical Engineering Journal* 221 (2013) 247–253.

- [63]: H. Van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen (Eds), Elsevier, 2001.
- [64]: C.Mercilly, J. *Catal***216** (2003) 47.
- [65]: V. J. Inglezakis and S. G. Pouloupoulos, “Adsorption, Ion Exchange and Catalysis”, Elsevier, (2007).
- [66] : M. Guisnet, M. Rumeau, B. Tyburce, *Journ. Chem. Phys.*, 83, (4) (1986) 255.
- [67]: J .Cornier, J.M.Gubelmann, *Industrial applications of zéolithes, L’actualité Chimique*, (1992).
- [68]: V.J.Inglezakis, S, G Pouluplos, *Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications “*, 1st eds, Elsevier, (2006).
- [69]: W.Schmidt, *Handbook of porous solids*. F.Schuth, K.S.W.Sing, J.Wetkamp, Wiley – vch, Weinheim, vol II, (2002)1087.
- [70]: O.Talu, J Li, R, Kumar, P.M. Matthias, *Gas purification and separation*, 10(1996)149
- [71]: A.Stankiewicz, *Chem.Eng.Process*.42 (2003)137.
- [72]: M.A.Zanjanchi, S.Sohrabenzhad, *Sens.Actuators.B*.105 (2005)502
- [73] : S.Mitchelle, J.Perez-ramirez, *Catal.Today* .168(2011)28.
- [74] : P.G.Fiferi, C.Pasquali, M.G.TOCCO.I.M.Domini-pellerano, *Technol.Alimen*.3(1999)4
- [75] : « Hongchao Ma, Quantong Guo, Yinghui Fu, Chun Ma et Xiaoli Dong ».École de génie chimique et des matériaux.Université polytechnique de Dalian,Dalian 116034, Liaoning, Chine.(2010).
- [76] : « Tijjani Abdullahi a, Zawati Harun a, Mohd Hafiz Dzarfan Othman ».Centre de fabrication et de matériaux avancés (AMMC). Faculté de génie mécanique et de fabrication, Universiti Tun Hussein Onn Malaysia, 86400 Parit Raja, Batu 10 Pahat, Johor, Malaisie. b School of Technology Education, Federal College of Education (Technical) P.M.B, 60 Gombe, Nigéria. Centre de recherche sur la technologie des membranes avancées (AMTEC), Faculté de génie chimique et énergétique, Universiti Teknologi Malaysia, 81310 UTM Johor Bahru, Malaisie. (2017).

[77] : « Edemarino Araujo Hildebrandoa, Christiano Gianesi Bastos Andradeb, Carlos Augusto Ferreira da Rocha Juniorc, Rômulo Simões Angélicad, Francisco Rolando Valenzuela-Diazb, Roberto de Freitas Nevesc ». Une Laboratoire des matériaux céramiques, Faculté de génie des matériaux, Université fédérale du Pará - UFPA, CEP 68505-080, Marabá, PA, Brésil. B Laboratoire des matières premières particulières et des solides non métalliques. Département de la métallurgie et Génie des matériaux, Université de São Paulo USP, São Paulo, SP, Brésil. Faculté de génie chimique, Institut de technologie, Université fédérale du Pará - UFPA, Marabá, PA, Brésil. Faculté de géologie, Institut des géosciences, Université fédérale du Pará - UFPA, Marabá, PA, Brésil. (2013).

[78] : Mousa Gougazeh a, J.-Ch. Buhl ». Un Département des ressources naturelles et de génie chimique, Faculté de génie, Université technique de Tafila, P.O. Boîte 179 Tafila 66110, Jordanie. Institut de minéralogie, Université Leibniz de Hanovre, Callinstr. 3, D-30167 Hanovre, Allemagne. (2013).

[79] : « Lamia Dali Youcefa, Alberto López-Galindob, Cristóbal Verdugo-Escamilla, Lala Setti Belarouia ». A Laboratoire de Chimie des Matériaux (LCM), Faculté des Sciences Exactes et Appliquées, Université Oran1, Oran El M'Naouer, Oran BP 1524, Algérie. Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, Consejo Superior d'Investigaciones Científicas- Université de Grenade, Avda. de las Palmeras, 4, 18100 Armilla, Grenade, Espagne. Département de Pharmacie, Faculté de Médecine, Université Oran1, BP 1510 Oran El M'Naouer, Oran, Algérie. (2020).

[80] : « Cristian Covarrubias un, Rafael Garcí'a a, Rená'n Arriagada a, Jorge Ya'ñez a, Mari'a Teresa Garland b ». à Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepcio'n, Casilla 160-C, Concepcio'n, Chili b Departamento de Física, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas et CIMAT, Universidad de Chile, Santiago, Chili. Reçu le 9 mars 2005; reçu sous une forme révisée le 13 septembre 2005; accepté le 15 septembre 2005. Disponible en ligne le 3 novembre (2005).

[81] : PetroSA Synthetic Fuels Innovation Center. South African Institute for Advanced Materials Chemistry, University of the Western Cape, Robert Sobukwe Road, Bellville 7535, Afrique du Sud. (2005 Elsevier Inc).

[82] : « Ivan Caballero, Fernando G. Colina et Jose Costa ». Département de génie chimique, Université de Barcelone, Martí i Franquet s 1-6, E-08028 Barcelone, Espagne. (2007 Société américaine de chimie Publié sur le Web 01/10/2007).

[83] : « Jinlong Jiang, Liangdong Feng, Xu Gu, Yunhua Qian, Yaxin Gu, Chuansong Duanmu ». Faculté des sciences de la vie et du génie chimique, Institut de technologie de Huaiyin, Laboratoire clé pour la science du palygorskite et la technologie appliquée de la province du Jiangsu, Huaian 223003, Chine. 0169-1317 / \$ - voir les pages préliminaires. Crown Copyright (2011 Publié par Elsevier B.V).

[84] : « E.B.G. Johnson, Sazmal E. Arshad ». Faculté des sciences et des ressources naturelles, University Malaysia Sabah, 88400 Sabah, Malaisie. (2014 Elsevier B.V).