

République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب
Université –Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie mécanique



Projet de Fin d'Etudes
Pour l'obtention du diplôme de Master 2 en génie des procédés des
matériaux
Domaine : Sciences et Technologie
Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux
Thème

***Synthèse d'un matériau zéolitique à base de
Kaolin Naturel***

Présenté Par :

- 1) Melle belouazzani houda
- 2) Melle benkhelifa hadjira

Devant le jury composé de :

Dr Hamaida MCA UAT.B. B (Ain Temouchent) Président
Dr Azzi Hadjer MCA UAT.B. B (Ain Temouchent) Examineur
Dr Merabtene Meriem MCB UAT.B. B (Ain Temouchent) Encadrant

Année Universitaire 2023/2024



Remerciement

Avant d'entrer dans les détails de cette expérience , nous voudrions commencer par exprimer nos profondes gratitudees à dieu le tout puissant qui nous a permis de s'ouvrir vers nos capacités divines afin d'arriver comme il se doit à nos fins positives loin de tout inconvéniént et de parvenir à cloitrer notre recherche dans les meilleures conditions possible. Nous voudrions exprimer notre sincère gratitude à notre encadrant Mme Merabtene Meriem qui nous a aidée à faire ce travail là.

Ce mémoire n'aurait jamais pu voir le jour sans le soutien actif des membres de notre famille, surtout nos parents. Ils nous ont toujours encouragé moralement et matériellement et on tient à les remercier.

Enfin on tient à exprimer vivement nos remerciements avec une profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à sa réalisation, car un projet ne peut pas être le fruit d'une seule personne.



Dédicaces

A ma très chère mère

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes cotes a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

A mon très cher père

Tu as toujours été à mes cotes pour me soutenir et m'encourager.

Que ce travail traduit et mon affection.

A mes très belle sœurs Ikram, Meriem, Zineb et mon frère
Mohamed

A ma grand-mère décédée, que dieu lui fasse miséricorde

A mon cher grand-père qui m'a accompagné de ses prières

A mes grands frères et oncles znagui et ben amer

A mon âme amie et mon binôme, Hadjer

Pour sa entente et sa sympathie.

HOUDA BELOUAZZANI

Dédicaces

Au Créateur de l'âme et de la plume, au Créateur de l'atome et de la brise, au Créateur de tout à partir de rien, à Celui qui a transmis le message, rempli la confiance et conseillé la nation, au Prophète de la Miséricorde et Lumière des Mondes,

Au désir de mon cœur et plus proche de moi que mon âme, caché aux regards et caché aux yeux de la perspicacité, au repos de Dieu Tout-Puissant, mon grand-père, que Dieu ait pitié de lui.

A celui qui m'a appris que le monde est un combat... et que son arme est la connaissance et le savoir, à celui qui ne m'a pas empêché de faire quoi que ce soit. À celui qui s'est battu pour mon confort et ma réussite, au plus grand homme de l'univers, mon cher père.

À cette femme bien-aimée au cœur pur, à celle que le Très Miséricordieux m'a recommandée par sa droiture et sa bienveillance. À celle qui a combattu et souffert pour moi, à celle dont le sang a été le secret de ma réussite, ma mère bien-aimée.

A celles avec qui je partage mes moments, à celles qui se réjouissent de ma réussite comme si c'était la leur, mes sœurs chahrazed, Latifa, Amina, Maroua.

Aux proches de leur tante, mes petits-enfants Iyad, Ihab et Soudjoud

A ma chère compagne durant mes cinq années d'études universitaires,
Houda

Benkhelifa Hadjira

Table de matière

Sommaire	N° PAGE
Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur les zéolithes	
1. Histoire des zéolithes.	04
2. Définition de la zéolithe	05
3. La synthèse de zéolithe	05
3.1. Facteurs importants influençant la synthèse	05
3.1.1. la composition du milieu réactionnel	06
3.1.2. les sources de silice et d'aluminium	07
3.1.3. Le rapport Si/Al	07
3.1.4. L'alcalinité	07
3.2. Mécanismes de formation des zéolithes	08
4. les types des zéolithes	13
4.1 Zéolithe naturel	13
4.2 Zéolithe synthétique	14
5. structure	15
5.1. La structure cristalline de la zéolithe	15
5.1.1. Structures en chaîne	15
5.1.2. Aspect en forme de feuilles	15
5.1.3. Les structures-cadres	15
5.2 La structure du cadre des cristaux des zéolithes	16
6. Propriétés des zéolithes	18
6.1. Propriétés physiques	18
6.2. Propriétés chimiques	20
6.3. Propriétés d'adsorption et la capacité à l'échange d'ion	21
6.4. Propriétés minéralogiques	23
6.5. Propriétés morphologiques	23

6.6. Caractéristiques thermiques	23
6.7. Caractéristiques des zéolithes dans les milieux acides	24
7. Conclusion	25
Chapitre II : synthèse des zéolithes et leur domaine d'application	
1. Historique de synthèse des zéolithes	27
2. Les méthodes de synthèse des zéolithes	29
2.1. Synthèse par voie hydrothermale	29
2.1.1. La nucléation	30
2.1.2. La croissance des cristaux	30
2.2. Synthèse par la méthode dry gel conversion DGC	30
3. Les facteurs influant l'influençant les synthèses de la zéolithe	30
3.1. Nature des réactifs	30
3.2. Le Rapport molaire Si/Al	31
3.3. L'influence du pH	31
3.4. La nature et le rôle des agents structurants.	32
3.5 Le mûrissement du gel	32
3.6. Effet de l'ajout de germes sur la cristallisation des zéolithes	32
3.7. Effet de la température sur la cristallisation des zéolithes	33
3.8. Durée de synthèse La durée de synthèse des zéolithes	33
3.9. Mode de préparation du mélange de synthèse	34
4. Les applications de zéolithes	34
4.1 la catalyse	34
4.2. Adsorption	35
4.3. Echange d'ions	35
4.3. 1 Définition	35
4.3.2 Structure des échangeurs d'ions	35
4.3.3 Principe et propriétés d'échange	36
4.3.3.1 Capacité d'échange	36

4.3.3.2 Taux d'échange	37
4.3.3.3 Cinétique d'échange ionique	37
4.4. la séparation	37
4.5. Les nouvelles applications	38
Chapitre III : processus de fabrication de la zéolithe X à partir de kaolin naturel	
1. Introduction	40
2. technique de caractérisation	41
2.1. Fluorescence X	41
2.2. Granulométrie laser	42
2.3. Diffractométrie des rayons X (DRX)	43
3. matière première	45
3.1. Kaolin	45
3.1.1. Les gisements de kaolin en Algérie	45
3.1.2. La structure	46
3.1.3. Caractérisation du kaolin	46
a. Composition chimique par fluorescence X du kaolin utilisé	46
b. Distribution granulométrique	47
c. Diffraction des rayons X du kaolin	48
3.2. Hydroxyde de sodium	48
4. procédures de synthèse de la zéolithe X	48
4.1. Synthèse de la zéolithe X à partir de produits purs	48
4.2. Synthèse de la zéolithe X à partir de kaolin pur ou naturel	49
5. caractérisation des zéolithes obtenues par DRX	54
6. calcul taux de cristallinité des zéolithes synthétisées	57
7. conclusion	58
Conclusion générale	60
Liste des références bibliographique	62

N° Figure	Liste Des Figures	N° Page
Chapitre I : Généralités sur les zéolithes		
Figure I.1	Diagrammes de phase ternaires	06
Figure I.2	Représentation schématique du mécanisme de transformation « solide-solide »	09
Figure I.3	Représentation schématique du mécanisme de transformation en solution	10
Figure I.4	Représentation schématique du mécanisme de formation général des zéolithes décrivant a)	11
Figure I.5	Représentation schématique du a) taux de nucléation b) taux de croissance des cristaux de zéolithe	12
Figure I.6	Représentation hypothétique de la microstructure des précurseurs aluminosilicates	13
Figure I.7	a La vue schématique de la structure cristalline de la structure zéolithe 4A et b typique de la zéolithe montrant des cages et canaux tridimensionnels. c Structure tectosilicate basique de la zéolithe où sombre	15
Figure I.8	Différents types de liaisons de tétraèdres dans les unités de construction secondaires des structures-cadres des groupes zéolithes	18
Figure I.9	La relation observée entre la surface spécifique et le rayon des pores de la zéolithe	19
Figure I.10	Interconnexion des tétraèdres entre eux par des atomes d'oxygène	22
Figure I.11	Procédé typique d'échange d'ions dans un mélange de chlorure d'ammonium et de toutes les zéolithes de sodium	22
Chapitre II: synthèse des zéolithes et leur domaine d'application		
Figure II- 1	Famille des $AlPO_{4-n}$ et dérivé revendiqués par sociétés Union Carbide	28
Figure II.2	Schéma de synthèse de la zéolithe	29

Figure II. 3	Représentation schématique de la loi d'Ostwald ; cas de la zéolithe A	33
Figure II.4	Estimations de la consommation annuelle des zéolithes dans leur application principale	34
Chapitre III : processus de fabrication de la zéolithe X à partir de kaolin naturel		
Figure III.1	Spectrophotomètre FRX Philips PW 1404 X utilisé	41
Figure III.2	Granulomètre laser Masteriser 2000 utilisé	42
Figure III.3	Diffractomètre RX <i>Siemens D5000</i> utilisé	44
Figure III.4	Kaolin naturel	46
Figure III.5	Kaolin-argile-blanche	46
Figure III.6	Distribution granulométrique du Kaolin (K) déterminée par la technique de Granulométrie Laser	47
Figure III.7	DRX kaolin	48
Figure III.8	Kaolin naturel	49
Figure III.9	Hydroxyde de sodium	49
Figure III.10	le mélange après 2h30min	50
Figure III.11	Agitation	50
Figure III.12	Séchage	51
Figure III.13	Filtration	51
Figure III.14	Matériaux finals	51
Figure III.15	Diffractogramme RX de la zéolithe X obtenue à partir d'aluminate et silicate pur	54
Figure III.16	Diffractogramme RX de la zéolithe X synthétisée à partir de kaolin pur	55
Figure III.17	Diffractogramme RX de la zéolithe X synthétisée à partir de kaolin naturel	56

N° Tableau	Liste des tableaux	N° Page
Chapitre I : Généralités sur les zéolithes		
Tableau I.1	Classification des zéolithes en fonction du rapport Si/Al	16
Tableau I.2	Exemple sur les propriétés physiques de la zéolithe-clinoptilolite	20
Tableau I.3	Composition chimique des minéraux de ses zéolithes (citer) de types naturels et synthétiques (en% en poids)	21
Chapitre II: synthèse des zéolithes et leur domaine d'application		
Tableau II.1	Domaine de rapports Si/Al pour quelques zéolithes	31
Chapitre III: processus de fabrication de la zéolithe X à partir de kaolin naturel		
Tableau III.1	Compositions chimiques par Fluorescence X du Kaolin utilisé	42
Tableau III.2	Taux de cristallinité des zéolithes X synthétisé	52

Listes d'abréviations

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

MFI: La zéolithe de type ZSM-5 ;

ANA: La zéolithe de type Analcine ;

CAN: La zéolithe de type Cancrinite

NAT: La zéolithe de type Natrolite ;

PHI : La zéolithe de type Phillipite ;

CHA: La zéolite de type Chabazite ;

UCP: L'unité de construction primaire ;

UCB : l'unité de construction secondaire ;

HSZ: Haut teneur en silice dans la zéolithe ;

SOD : La zéolithe de type Sodalite ;

IZA-SC: La commission de structure de l'Association internationale de zéolithe ;

CEC: La capacité d'échange cationique ;

MFI: La zéolithe de type ZSM-5 ;

MOR: La zéolithe de type Mordenite ;

BEA: La zéolithe de type b ;

TMOS: le tétraméthylorthosilicate

TEOS: le tétraéthylorthosilica

Résumé

Le but de cette étude est de synthétiser une zéolithe de type X à partir de kaolin naturel issu de la région de Jijel ainsi qu'une autre zéolithe à partir de produits purs.

La procédure de synthèse de la zéolithe X est divisée en trois étapes : la préparation des solutions de départ, la préparation du gel précurseur de zéolithe, suivie de la cristallisation du gel par chauffage. Elle reste la même pour les deux types de matériaux utilisés.

Les zéolithes synthétisées à partir de matériaux purs, de kaolin pur et de kaolin naturel ont été caractérisées par Diffraction des Rayons X.

Les résultats de la caractérisation des zéolithes synthétisées montrent que les produits obtenus sont zéolithique de type X avec un taux de cristallinité qui dépasse 40% même pour le cas du kaolin naturel

Mot clés : zéolithe, kaolin, produits pur, cristallisation, DRX

ABSTRACT

The aim of this study is to synthesize a type X zeolite from natural kaolin from the Jijel region as well as another zeolite from pure products.

The procedure for synthesizing zeolite It remains the same for both types of materials used.

Zeolites synthesized from pure materials, pure kaolin and natural kaolin were characterized by X-ray Diffraction.

The results of the characterization of the synthesized zeolites show that the products obtained are type X zeolite with a crystallinity rate which exceeds 40% even for the case of natural kaolin.

Keywords : zeolite, kaolin, pure products, crystallization, XRD

ملخص

تهدف هذه الدراسة الى تحضير زيوليت من النوع X من الكاولين الطبيعي بمنطقة جيجل بالإضافة إلى زيوليت آخر من المنتجات النقية.

إجراءات تصنيع الزيوليت يبقى هو نفسه بالنسبة لكلا النوعين من المواد المستخدمة.

تم تشخيص الزيولايت المحضر من المواد نقية والكولين الطبيعي بحيود الأشعة السينية.

اظهرت نتائج توصيف الزيوليت المحضر ان المنتجات التي تم الحصول عليها هي زيوليت من النوع X بنسبة تبلور تزيد عن 40% حتى في حالة الكولين الطبيعي.

الكلمات المفتاحية: الزيوليت، الكاولين، المنتجات النقية، التبلور، drx

Introduction générale

Introduction Générale

L'utilisation d'adsorbants moléculaires est apparue comme une alternative intéressante pour la décontamination moléculaire de l'air et des eaux. En effet, ces matériaux proposent des avantages non négligeables grâce à leur surface spécifique, leur légèreté et leur grande stabilité thermique et chimique. Depuis une vingtaine d'années, des recherches ont permis d'identifier. Une famille de matériaux poreux efficaces pour la rétention et le piégeage des molécules polluantes qui sont les zéolithes. Grâce à leur structure microporeuse organisée qui leur confère de remarquables capacités d'adsorption, les zéolithes s'avèrent être des solides de choix pour minimiser les risques de pollution. Le terme zéolithe désigne l'ensemble des solides. Microporeux (diamètre de pores inférieur à 2 nanomètres), cristallisés, à base de silice et dans lesquels une partie du silicium peut être substituée par des éléments trivalents (aluminium, fer, bore, gallium...) ou tétravalents (titane, germanium). La commission structurale de l'IZA (International Zéolite Association) recense actuellement 248 structures zéolithiques, en attribuant à chacune d'elle un code de trois lettres majuscules.

Les synthèses des zéolithes conventionnelles aboutissent généralement à des tailles de cristaux de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètres. La taille de ces cristaux n'est généralement pas pénalisante pour un grand nombre d'applications industrielles.

Cependant, les capacités et les cinétiques de piégeages, sensibles aux phénomènes de diffusion et de surface pourraient potentiellement être améliorées en réduisant la taille des cristaux de zéolithe à l'échelle de quelques dizaines de nanomètre.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'utilisation des ressources 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 au kaolin algérien qu'on a utilisé comme une source d'alumine et silice dans la synthèse de zéolithe.

L'objectif de ce travail de thèse est tout d'abord de synthétiser des matériaux zéolithiques issus de kaolin naturel et de produits purs 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 leurs propriétés ainsi que leur classification. Le deuxième chapitre s'intéresse aux différentes méthodes de synthèse des

Introduction Générale

zéolithes et leurs applications. Enfin, le dernier chapitre est consacré à la synthèse de notre zéolithe à partir de kaolin naturel et produits purs et présente leurs résultats de caractérisation.

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

Chapitre 1:

Les Zéolithes

Chapitre I : Les zéolites

1. Historique :

L'histoire des zéolites commence en 1756, quand le minéralogiste suédois Axel Frederik Cronstedt a découvert la première zéolithe minérale naturelle appelée Stilbite. Il a identifié les zéolites comme une nouvelle classe de matériaux composés d'aluminosilicates hydratés alcalins et alcalino-terreux. Le mot zéolithe provient des racines grecques *zeo* : « bouillir » et *lithos* : « la pierre », car le minéral semblait bouillir lorsqu'il était chauffé. A l'état naturel, les zéolites sont présentes dans les roches basaltiques et volcaniques. La zéolithe naturelle de type FAU (faujasite) a été découverte en 1842. En 1862, la première synthèse d'une zéolithe en laboratoire (la levynite) a eu lieu par voie hydrothermale, grâce aux travaux de Sainte Claire Deville. En 1896, après avoir observé qu'une variété de liquide comme l'alcool, le benzène ou le chloroforme était adsorbée dans les zéolites déshydratées, Friedel a émis l'idée que la structure de ces zéolites pouvait être comparée à des structures spongieuses. En 1927, Leonard a été le premier à utiliser la diffraction de rayons X pour identifier les phases cristallines. Trois ans plus tard, les structures de monocristaux de zéolites naturelles ont été décrites pour la première fois par Taylor et Pauling. A partir du milieu des années 1930, Barrer a commencé ses travaux novateurs sur la synthèse et les propriétés d'adsorption des zéolites. Puis, il a mis au point la première classification basée sur l'étude de la taille moléculaire des zéolites connues à cette époque. En 1948, il a revendiqué l'obtention de la mordénite synthétique (qui existe à l'état naturel) et l'obtention d'une nouvelle zéolithe synthétique identifiée comme la structure KFI bien plus tard. Les travaux de Barrer ont ensuite inspiré Milton de « Linde Division of Union Carbide Corporation » pour initier des études sur la synthèse de zéolithe, à la recherche de nouvelles approches pour la séparation et la purification de l'air. Entre 1949 et 1954, Milton et son collègue Breck ont découvert un certain nombre de zéolites avec un fort potentiel commercial, les zéolites A, X et Y. En 1954, Union Carbide a commercialisé des zéolites synthétiques comme une nouvelle classe de matériaux industriels pour la séparation et la purification. En 1959, un catalyseur à base de zéolithe Y est mis sur le marché par Carbide, en tant que catalyseur d'isomérisation. En 1962, Mobil Oil a introduit l'utilisation de la zéolithe X synthétique comme catalyseur de craquage d'hydrocarbures. Quelques années plus tard, en 1969, Grace a décrit la première modification chimique basée sur du « steaming » de zéolithe Y pour former une zéolithe Y ultra-stabilisée (USY). En 1974, Henkel a eu l'idée de remplacer les phosphates (adoucisateurs d'eau) contenus dans les lessives par la zéolithe A. [1]

Chapitre I : Les zéolites

2. Définition de la zéolithe :

Les zéolites sont des aluminosilicates cristallins et poreux, résultant de l'assemblage de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 joints par les atomes d'oxygène qu'ils partagent [2]. Cette structure cristalline crée un réseau de pores de tailles uniformes qui distingue les zéolites des autres adsorbants microporeux. [3]

Il existe de nombreuses structures de zéolites qui se différencient par l'agencement des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 . L'International Zeolite Association (2007) référence à ce jour 176 structures cristallines identifiées par un code à trois lettres. Les zéolites constituent une importante famille de minéraux : une cinquantaine d'espèces ont été identifiées dans la nature et plus de cent-cinquante zéolites ont été synthétisées à ce jour. [4]

Elles possèdent une structure ouverte, leur charpente minérale présente des canaux et des cavités de dimensions régulières, comparables à la taille de nombreuses molécules organiques et communiquant avec le milieu extérieur. La porosité parfaitement contrôlée et la présence de charges dues à la présence de l'aluminium dans la charpente confère à ces matériaux des propriétés particulières qui donnent lieu à des applications très diverses (échange ionique, séparation, adsorption, catalyse). En raison de la forte demande de zéolites stables et à grandes ouvertures de pores, leur synthèse est un défi à relever par les spécialistes de la synthèse hydrothermal [5]

3. La synthèse de zéolithe :

La synthèse de zéolithe est un processus très complexe. Celle-ci dépend d'un grand nombre de paramètres (voir partie 3.1) et comporte une étape de nucléation et de croissance, impliquant des réactions qui seront détaillées plus précisément dans la partie 3.2.

3.1. Facteurs importants influençant la synthèse :

Les paramètres qui peuvent affecter la formation des zéolites comme la composition du milieu réactionnel, les sources de réactifs, le rapport Si/Al, l'alcalinité, la teneur en eau, les cations inorganiques, la présence d'agent organique structurant, le solvant, la température, le mûrissement, l'agitation et l'ensemencement par des germes cristallins seront développés dans les parties qui suivent.

Chapitre I : Les zéolithes

3.1.1. La composition du milieu réactionnel :

La composition du milieu réactionnel joue un rôle primordial dans la détermination du produit zéolithique synthétisé. Les diagrammes de phase basés sur les premiers travaux de Breck démontrent clairement l'influence de la composition molaire du gel de départ sur les phases finales obtenues [6] (Figure I.1). Le diagramme montré en Figure I.1a a été créé à partir d'un mélange chauffé à 100 °C contenant un oxyde de sodium, un oxyde d'aluminium, de la silice et de l'eau. La source de silice utilisée est le silicate de sodium et la teneur molaire en eau varie de 90 à 98 %. Les zéolithes A (LTA), X (FAU), Y (FAU), B (ANA) et HS (SOD) ont été obtenues dans différentes régions, sachant que deux phases peuvent coexister au niveau des régions limitrophes. Lorsque la teneur molaire en eau dans le gel de départ est réduite entre 60 et 85 %, en gardant les autres paramètres de synthèse précédents identiques, la seule phase cristalline obtenue est la zéolithe HS (SOD) (Figure I.1). L'utilisation de la silice colloïdale à la place du silicate de sodium entraîne une modification des zones d'obtention des zéolithes A, X, Y et la formation des zéolithes R (CHA) et S (GME) (Figure I.1c). En Figure I.1d, les synthèses ont été effectuées à partir d'un mélange chauffé à 100 °C contenant un oxyde de potassium, un oxyde d'aluminium, de la silice et de l'eau. La teneur molaire en eau étant comprise entre 95 et 98 %. Dans ce cas, seules les zéolithes W et H ont été formées.

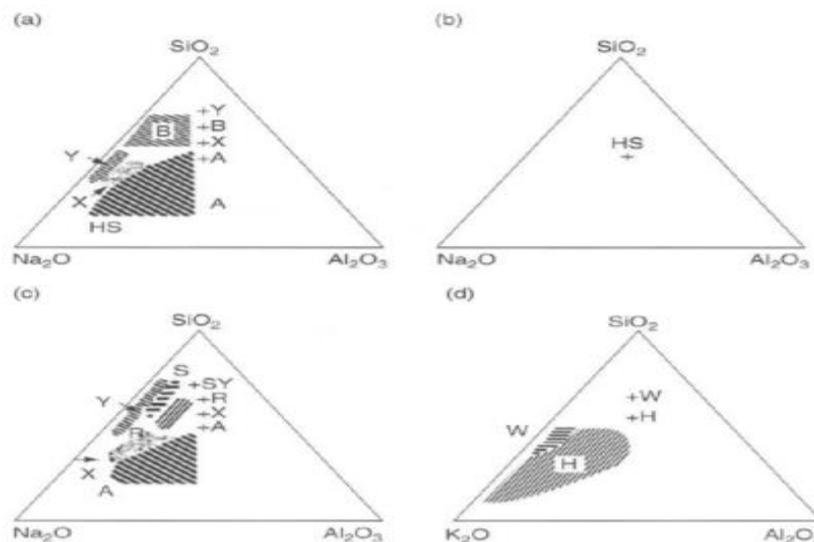


Figure I.1 : Diagrammes de phase ternaires obtenus à partir d'un mélange contenant a) Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O chauffé à 100 °C avec une teneur molaire en H₂O du gel de 90-98 % et l'utilisation du silicate de sodium comme source de silice b) identique à a) avec une teneur molaire en H₂O du gel de 60-85 % c) identique à a) avec l'utilisation de la silice colloïdale comme source de silice d) K₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O chauffé à 100 °C avec une teneur molaire en H₂O du gel de 95-98 %

Chapitre I : Les zéolithes

3.1.2. Les sources de silice et d'aluminium

La nature chimique et physique des réactifs a un effet important sur la cristallisation des zéolithes [7]. Les sources de silice couramment utilisées pour la synthèse de zéolithe sont le silicate de sodium, les solutions colloïdales de silice, la silice pyrogénée, le tétraméthylorthosilicate (TMOS) ou le tétraéthylorthosilicate (TEOS). La différence de réactivité et de solubilité de ces diverses sources joue un rôle important dans la nucléation et la cristallisation des zéolithes. En effet, il a été montré que la surface spécifique des particules de silice peut affecter le taux de cristallisation, la taille et la distribution en taille des cristaux de zéolithe A [8]. Des particules de silice avec une grande surface spécifique se dissolvent bien plus facilement dans un milieu basique, ce qui a pour conséquence de favoriser la formation de petits cristaux, grâce à une super saturation plus élevée et à une nucléation plus rapide. Les sources d'aluminium ont également une influence sur la cristallisation des zéolithes. Les réactifs les plus souvent utilisés sont l'aluminate de sodium, l'aluminium métallique, la pseudoboehmite, l'hydroxyde, l'isopropoxyde, le nitrate ou le sulfate d'aluminium. Lu et al. ont étudié l'effet de la source d'aluminium, sur la synthèse hydrothermale réalisée à 170 °C d'une zéolithe riche en silice, la mordénite (MOR) en présence des ions tétraéthylammonium et fluorures[9]. Lorsque le chlorure ou le nitrate d'aluminium a été utilisé, la zéolithe de type MOR a été obtenue sans impureté. Tandis que l'utilisation du sulfate d'aluminium a entraîné la formation de zéolithe beta (*BEA), comme produit principal ou comme sous-produit.

3.1.3. Le rapport Si/Al

En général, les zéolithes avec un faible rapport Si/Al, par exemple les zéolithes A, X et hydroxy sodalite sont préparées à partir d'un mélange de faible rapport Si/Al et fortement alcalin : la Faujas ite est obtenue pour une gamme de pH comprise entre 12 et 14[10]. Les zéolithes à haute teneur en silice de type *BEA, MEL et MFI sont obtenues à partir d'un gel de rapport Si/Al élevé, d'une faible alcalinité ou en milieu fluorure avec un pH généralement compris entre 6 et 9[11][12]. Le rapport Si/Al du produit final ne peut pas être ajusté en variant simplement le rapport Si/Al du gel départ. Cela nécessite la présence d'un agent organique structurant spécifique ou l'utilisation d'ions fluorures [13]

3.1.4. L'alcalinité

L'alcalinité est définie par les rapports OH^-/Si ou $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$. Une augmentation de l'alcalinité du milieu réactionnel réduit la période d'induction* et de nucléation, accélère la cristallisation des zéolithes, ce qui entraîne une diminution de la taille des cristaux et une

Chapitre I : Les zéolithes

réduction de la distribution en taille[8]. Elle peut aussi modifier la morphologie des zéolithes. Par exemple, un plus haut rapport d'aspect longueur/largeur est observé pour la zéolithe de type MFI cristallisée à très basse alcalinité[14]

- La teneur en eau
- Les cations inorganiques
- Les agents organiques structurants
- Les solvants
- La température et la durée de cristallisation
- Le mûrissement
- L'agitation
- L'ensemencement

3.2. Mécanismes de formation des zéolithes

Classiquement, la théorie admise pour décrire la nucléation suppose que le milieu de synthèse doit atteindre un certain niveau de « super saturation », pour que les premiers nucléi se forment [15]. La solution colloïdale de départ amorphe à température ambiante sert de précurseur aux nucléi viables pour favoriser leur croissance [16]. Les paragraphes ci-dessous décrivent les principales hypothèses qui ont été émises, concernant les mécanismes de formation des zéolithes. Au début des années 1960, Flanigen et Breck ont étudié la cristallisation des zéolithes de type LTA (NaA) et de type FAU (NaX) sous conditions hydrothermales [17][18]. Leurs résultats expérimentaux supposent que la formation du réseau cristallin résulte d'un réarrangement in situ des éléments composant la phase amorphe. La nucléation s'initie au sein de cette phase amorphe et les cristaux se forment suivant une transformation dite « solide-solide ». Ce mécanisme a été présenté de manière schématique en Figure I.2. Dans un premier temps, le gel est dépolymérisé par les ions hydroxydes. Puis, les anions aluminosilicates et silicates présents dans le gel se réarrangent autour des cations hydratés pour former les unités polyédriques de base. Enfin, ces unités se lient entre elles pour constituer la structure zéolithique. Selon ce mécanisme, la nucléation et la croissance des cristaux sembleraient se produire uniquement dans la phase solide, sans qu'il y ait d'interactions avec la phase liquide

Chapitre I : Les zéolithes

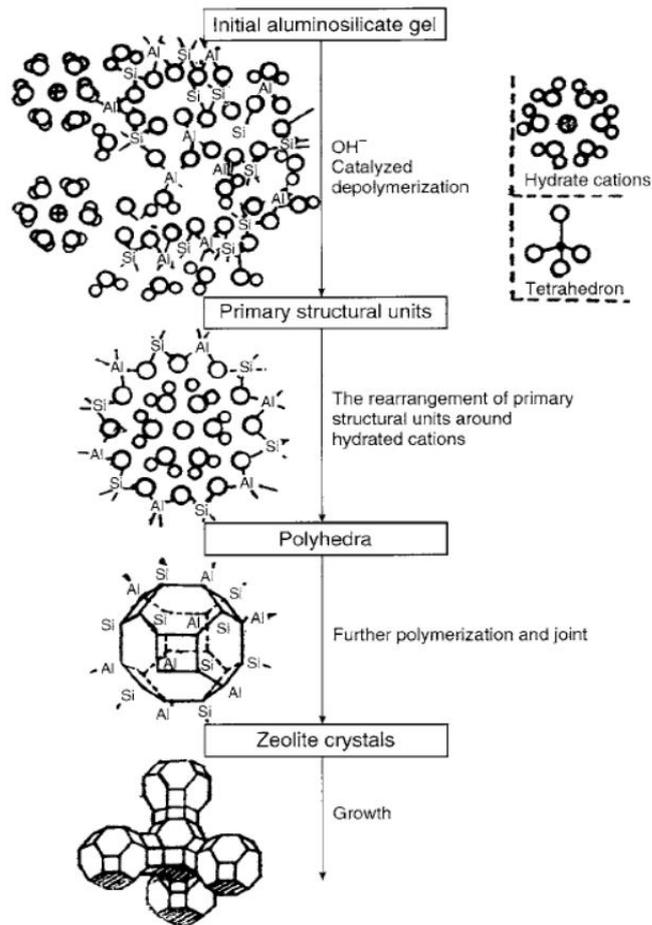


Figure I.2 : Représentation schématique du mécanisme de transformation « solide-solide ».

Un peu plus tard, Flanigen a présenté un exemple de formation de la zéolithe X par ce mécanisme de transformation « solide-solide », dans un gel séché de composition molaire $1,1 \text{ Na}_2\text{O} : 1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 2,7 \text{ SiO}_2 : 4,6 \text{ H}_2\text{O}$. D'autres zéolithes de type FER et de type MFI ont pu être obtenues par ce mécanisme de synthèse [20][21]. A la fin des années 1960, d'après Cric et Kerr, la transformation des espèces présentes dans le milieu réactionnel se produit en solution [22][23], Selon ce mécanisme, les nucléés sont formés à partir des espèces solubles, puis leur croissance a lieu dans la solution pour former des cristaux de zéolithe, in fine. Plus tard, Zidarov validera ce mécanisme [24] : le gel solide serait en équilibre avec la phase liquide. Leurs expérimentations ont montré que la composition des cristaux dépend de la composition de la phase liquide, à partir de laquelle ils ont été formés. La Figure I.3 issue du livre « Chemistry of zeolites and related porous materials » [19] illustre ce mécanisme.

Chapitre I : Les zéolithes

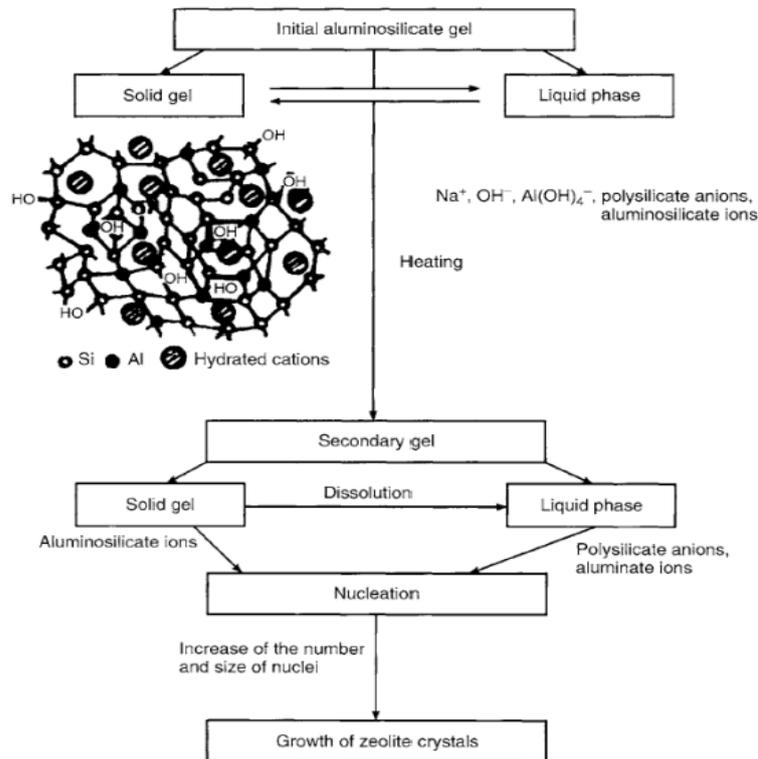


Figure I.3: Représentation schématique du mécanisme de transformation en solution.

D'autres chercheurs comme Angel et Flank ont montré que la synthèse de zéolithe passe par une phase amorphe secondaire, formée à partir de la phase amorphe initiale par l'intermédiaire de la solution. Cette phase secondaire se dissout à son tour, libérant en solution les éléments précurseurs à la nucléation [25]. Par la suite, en présence de cations tétraéthylammonium et sodium et en modifiant les durées de synthèse hydrothermale des espèces aluminosilicates, Nicolle et al. ont mis en évidence la formation d'une phase amorphe secondaire, après la dissolutionreprécipitation de la phase amorphe initiale[26]. Leurs travaux ont permis de confirmer l'hypothèse avancée par Angell et Flank.

En 2005, Cundy et Cox[27] ont proposé un mécanisme général et applicable à toute synthèse de zéolithe (Figure I.4). Lorsque les sources d'éléments T (T = Si, Al) sont ajoutées, une phase amorphe se forme immédiatement. Ce solide de constitution hétérogène subit une réorganisation par le biais d'échanges de monomères et d'oligomères avec la phase liquide : cette première étape, appelée communément mûrissement et souvent réalisée à température ambiante, mène à la formation de la phase amorphe secondaire. Les cations et les agents structurants présents dans le milieu réactionnel influencent l'organisation de cette nouvelle phase. En conséquence, sa formation s'accompagne d'une distribution statistique de zones

Chapitre I : Les zéolithes

organisées localement, sans qu'il n'y ait la création d'un véritable réseau périodique. Leur concentration augmentera jusqu'à atteindre une valeur critique, initiant les étapes de nucléation et de croissance, conduisant à la formation de cristaux zéolithiques.

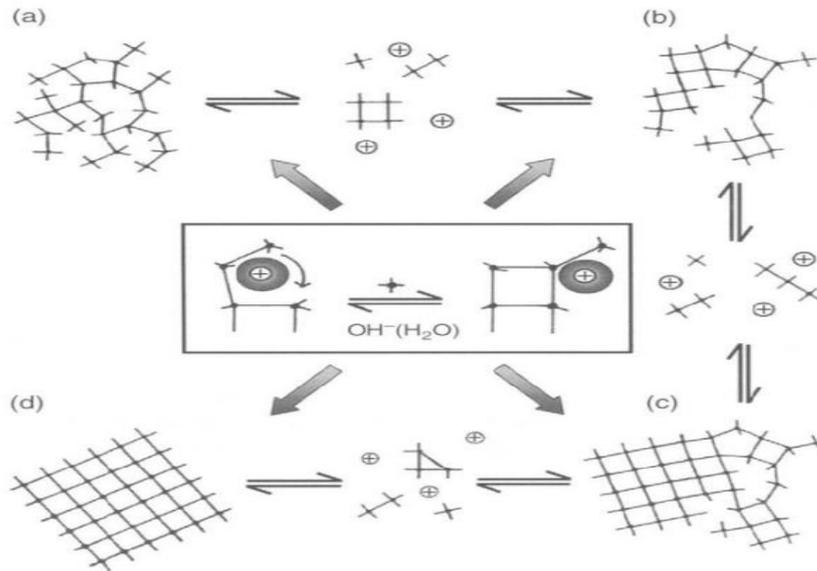


Figure I.4: Représentation schématique du mécanisme de formation général des zéolithes décrivant a) un fragment ou domaine amorphe en équilibre avec les espèces en solution (anions et cations) b) formation des éléments organisés à l'ordre local c) nucléation d) croissance des cristaux et disparition de la phase amorphe.

D'après une hypothèse généralement admise, la cristallisation des zéolithes se produit en deux étapes : il y a d'abord la nucléation, puis la croissance des nucléi préalablement formés, en cristaux de zéolithe[28]. Au cours de l'étape de nucléation des zéolithes, les plus petites entités (appelées couramment « nucléi ») possédant l'identité de la future phase cristalline sont formées. Le processus de croissance des cristaux est classiquement présenté par une courbe de cristallisation en forme de S (Figure I.5).

Chapitre I : Les zéolites

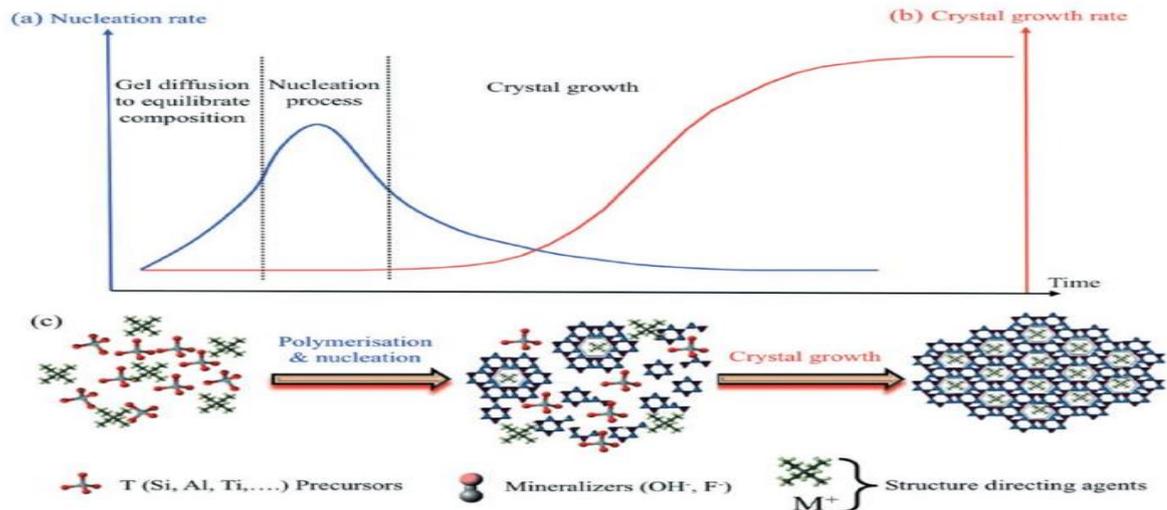


Figure I.5: Représentation schématique du a) taux de nucléation b) taux de croissance des cristaux de zéolithe décrit avec une courbe en forme de S c) réarrangement de particules amorphes en zéolithe cristallisée pendant la synthèse.

Il est accepté par l'ensemble des chercheurs de la communauté que la nucléation des zéolites est une réaction hétérogène, hypothèse vérifiée à la fois par des études théoriques et expérimentales. La concentration chimique et le gradient de potentiel entre les phases solides et liquides sont les éléments moteurs aux échanges des espèces réactives, ce qui entraîne un certain degré d'homogénéisation du milieu réactionnel. Ces échanges continuent pendant le processus de croissance des cristaux, jusqu'à une entière consommation des réactifs. Les études menées par Melinte et al. ont montré que les premières particules du gel formées ont une structure « cœur-coquille », dont le cœur comprend de nombreux mésopores et mésocavités, à l'intérieur desquels sont piégées la solution mère riche en ions Na^+ , OH^- et les espèces aluminosilicates de faible poids moléculaire. La coquille formée à partir d'espèces aluminosilicates denses imperméables aux fluides, contenant un nombre très limité de mésocavités se dissout progressivement lors de la période d'induction. Leurs résultats ont montré que le début du processus de nucléation des zéolites est localisé dans la coquille des particules du gel. Oleksiak et al. ont confirmé et complété cette découverte, en précisant que l'aluminium est majoritairement présent dans la coquille, alors que le silicium l'est principalement dans le cœur de la structure « cœur-coquille » (Figure I.6). [1]

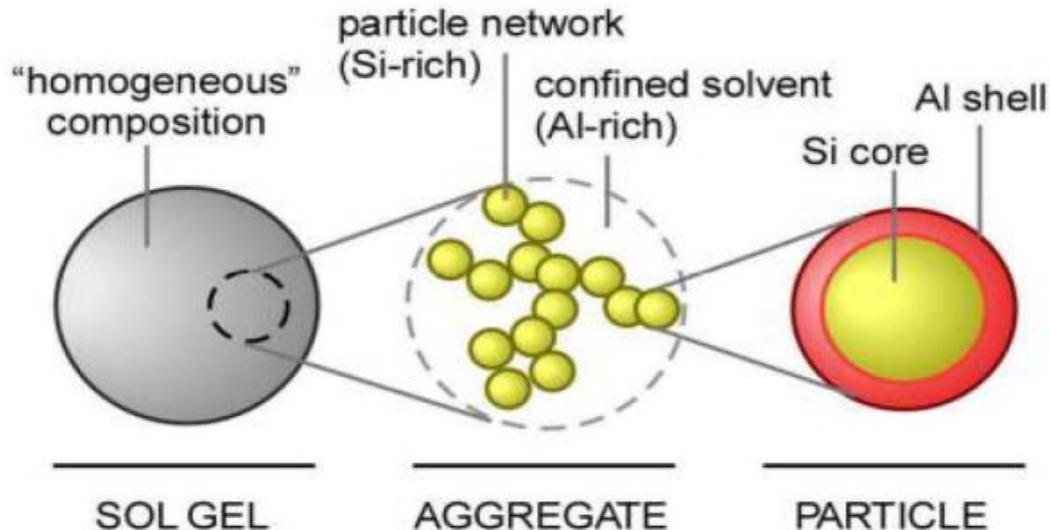


Figure I.6: Représentation hypothétique de la microstructure des précurseurs aluminosilicates

4. Types des zéolites :

4.1 Zéolithe naturel

Les zéolites 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 zéolites 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. 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- 10 Å). La formule la plus générale des zéolites naturelles est décrite ci-dessous : [29].



Chapitre I : Les zéolithes

Où p est le nombre d'ion métallique monovalent, q est le nombre d'ions métalliques divalents, n est la moitié du nombre d'atomes d'oxygène et m_0 est le nombre de molécules d'eau. Les zéolithes naturelles telles que la clinoptilolite 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, $Si/Al = 1-5$). Cependant, de telles zéolithes sont contaminées par d'autres minéraux (Ex : Fe^{2+} , SO_4^{2-} , 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 [29].

4.2 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. 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 SiO_2 et Al_2O_3 des matières premières. 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.1. En général, pour les zéolithes, une augmentation de ce paramètre (c-à-d, Si/Al de 0,5 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, l'hydrophilie, la densité du site acide et la concentration cationique) qui diminuent. En général, les zéolithes synthétiques présentent des avantages importants par rapport aux zéolithes naturelles de leurs homologues [29].

Chapitre I : Les zéolithes

Degré de Zéolithe	Rapport molaire Si/Al	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)

Tableau I.1 : classification des zéolithes en fonction du rapport Si/Al [29]

5. Structure :

5.1 La structure cristalline de la zéolithe

Les zéolithes, en tant que minéraux du groupe tectosilicate, c'est-à-dire des réseaux tridimensionnels de tétraèdres SiO_4 interconnectés, ont essentiellement trois variations structurelles différentes [30][31][32] :

5.1.1 Structures en chaîne :

Les cristaux apparaissent comme des cristaux prismatiques aciculaires ou aiguilleux [30].

5.1.2 Aspect en forme de feuilles :

les cristaux apparaissent comme aplatis, platy ou tubulaires généralement avec de bons clivages avec des extrémités comme des coins [30].

5.1.3 Les structures-cadres :

les cristaux semblent plus égaux dans les dimensions [30]. En conservant les structures ci-dessous, les zéolithes naturelles ont une structure en nid d'abeilles tridimensionnelle unique, qui crée un cadre ouvert et à charge négative à travers lequel les liquides et les gaz peuvent être échangés ou adsorbés.

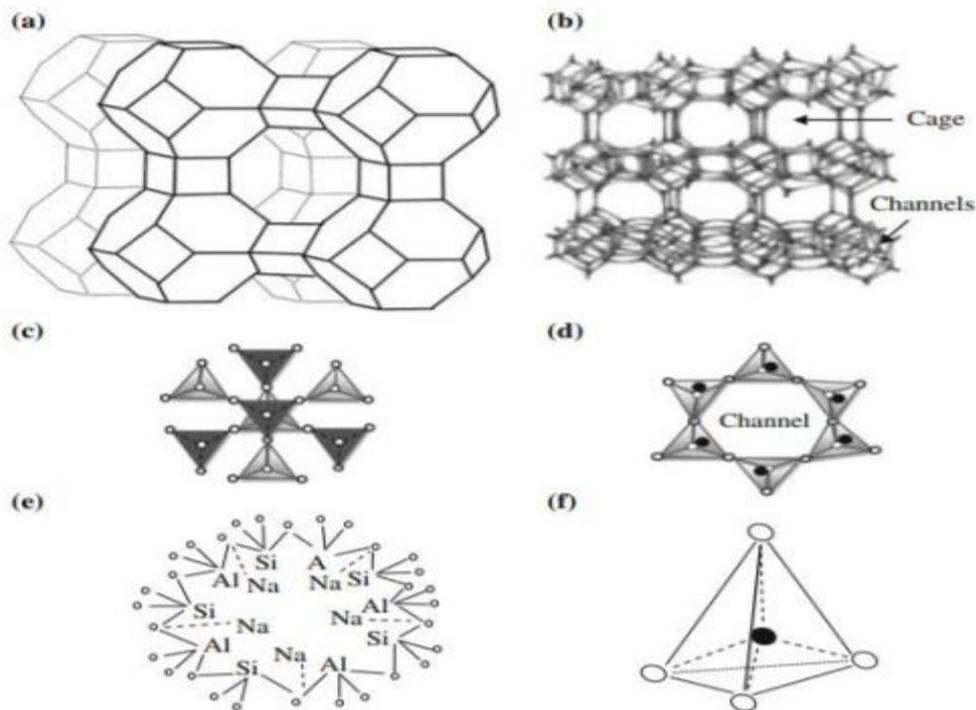


Figure I.7 : a La vue schématique de la structure cristalline de la structure zéolithe 4A et b typique de la zéolite montrant des cages et canaux tridimensionnels [30]. c Structure tectosilicate basique de la zéolite où sombre (c.-à-d. Vertex in) et lumière (c.-à-d. Vertex out) pour ajouter un effet tridimensionnel (3-D) et une orientation vers le bas du tétraèdre pour le partage des sommets entre deux anneaux de la zéolite Structure dans sa vue 2-D sur un plan d'image, d Structure tétraèdre à anneau simple et cadre d'un minéral zéolitique et e $[\text{SiO}_4]_4$. Et $[\text{AlO}_4]_5$. Dans un anneau de zéolite de sodium et f Représentation picturale d'une vue en 3-D d'un tétraédrique avec des atomes Si ou Al centralement situés, exposés par des lignes pointillées dessinées pour représenter la partie dans le corps du minéral [30].

5.2 La structure du cadre des cristaux des zéolithes

Chacun des tétraèdres de silicium et d'aluminium (voir **la figure I.8**), présent dans une zéolithe, est connu sous le nom d'unité de construction primaire (UCP). Alors que les formes géométriques simples (c'est-à-dire les formes annulaires, désignées par R sur **la figure I.8**), sont créés par interconnexion entre deux ou plusieurs tétraèdres. Par conséquent, les liens formés sont appelés unités de construction secondaires (UCB). Pour clarifier ce fait, ces unités représentées sur la figure I.8 (a-g) ont été imaginés comme anneaux simples et doubles, respectivement. On peut remarquer à partir de ces chiffres que chaque anneau est composé de

Chapitre I : Les zéolithes

quatre, cinq, six ou huit numéros de plusieurs tétraèdres Si et/ou Al interconnectés, représentés par de petits cercles (**voir figure I.8(c, d, f)**, où ces tétraèdres ont été représentés par des formes tétraédriques réelles)[33] [30] [31]

On remarque que chaque UCB se compose des lignes représentant des ponts d'oxygène (-O-), tandis que les points d'intersection de ces lignes représentent les positions des atomes de silicium ou d'aluminium. En conséquence, **-[Si-O-Al]-** des liens sont formés qui peuvent développer une géométrie spécifique des pores de surface dans le cadre de la zéolithe. En outre, les cavités régulières de forme et de taille discrètes peuvent être placées entre les liaisons de différents UCB, qui peuvent accueillir différents cations (à savoir Na, K, Ca, Li et Mg) comme échange d'ions ou tamis moléculaire [33][32]

Par exemple, la forme et la dimension des canaux et/ou des pores de certaines zéolithes communes sont représentées sur la figure I.8(h, i, j) [30]. Il a été établi que les rapports Si/Al ont un effet considérable sur d'autres propriétés (CEC, dimension du canal, volume vide et gravité spécifique). La figure I.8(h) représente la zéolithe, anis analogue (ANA) à 8 anneaux qui a des canaux irréguliers en forme de cube, de taille (Å) : 4.2 1.6 [30].

La figure I.8(i) représente le Heulandite (groupe Clinoptilolite : HEU), anneau à 8 chaînons, [001], qui a des cristaux monocliniques et des canaux bidimensionnels de taille (Å) 4,6×3,6, 4,7×2,8 et 7,5×3,1, variable En raison de la flexibilité considérable du cadre. **La figure I.8(j)** représente la zéolithe Faujasite : anneau FAU-12 qui possède des canaux tridimensionnels de taille 7.4 Å [30][34][35][30].

Sur la base de ces variations dans le cadre des zéolithes, un « code de structure » a été assigné à chacun d'eux, dans un souci de simplicité dans leur identification. En fait, 191 types de codes de structure (c.-à-d. Code de type de cadre, FTC, nomenclature) ont été proposés par la Commission de structure de l'Association internationale de zéolithe (IZA-SC) . Il est remarquable que plusieurs zéolithes présentent des similitudes dans leurs structures qui peuvent être regroupées pour former un groupe iso-structurel de zéolithes [29]. En outre, la structure du cadre de travail de la zéolithe peut être corrélée avec son rapport Si/Al. On a observé que, en général, avec une augmentation du rapport Si/Al, la structure de la zéolithe se transforme des bagues de 4, 6 et 8 chaînons en cycles à 5 chaînons [33]

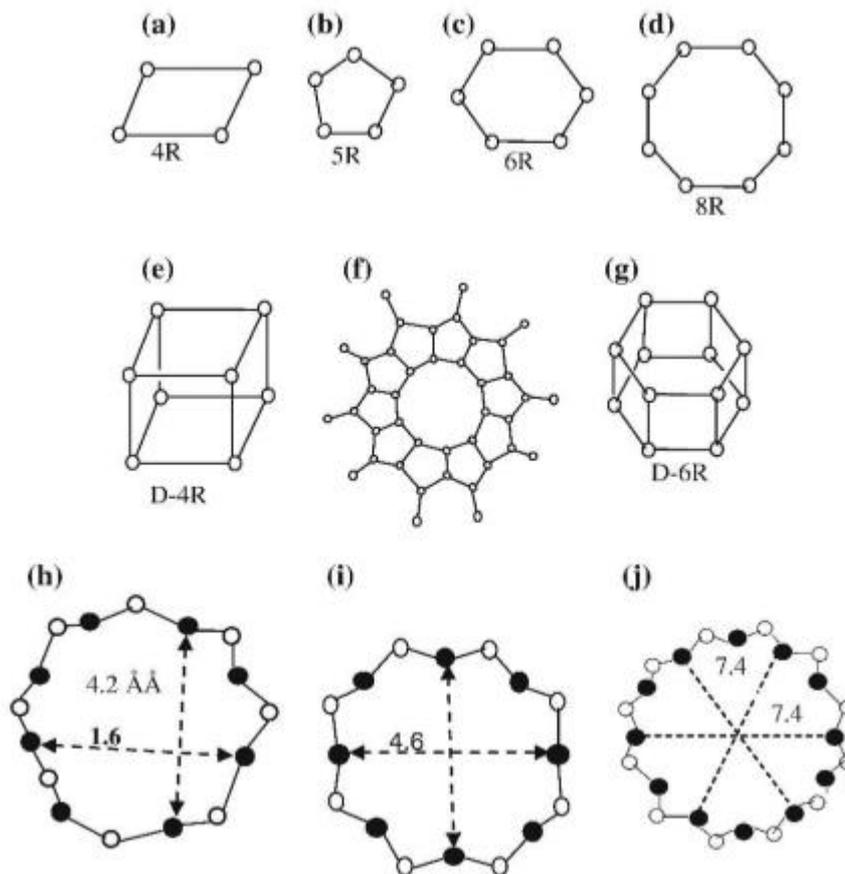


Figure I.8 : Différents types de liaisons de tétraèdres dans les unités de construction secondaires des structures-cadres des groupes zéolithes. a, c, d groupe Analcime, b groupes Heulandite et Mordenite, groupe Phillipsite, groupe Pentasil et g Chabazite [30]. Variation des formes et des dimensions des canaux des zéolithes communes. h Analcime-8R, i Clinoptilolite-8R et j Faujasite-12R [30]

6. Propriétés des zéolithes :

Les zéolithes possèdent divers propriétés et caractéristiques parmi elles [32] :

6.1 Propriétés physiques

Les propriétés physiques les plus générales des zéolithes sont la densité apparente et la gravité spécifique (c'est-à-dire entre 2 et 2,4), ce qui peut être en corrélation avec leur porosité et la capacité d'échange cationique (CEC) [31][36][37][38][32].

La propriété physique la plus courante des zéolithes est sa surface spécifique [39][40], Une autre propriété physique importante des zéolithes est leur volume vide qui peut être directement corrélé avec la CEC du produit synthétisé et qui dépend à son tour de la surface spécifique. En

Chapitre I : Les zéolithes

outre, la CEC et la superficie des zéolithes se révèlent subir des variations significatives avec une augmentation de la molarité et le temps de réaction [39][41].

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 corrélée avec la ASSBET de l'aire de surface spécifique (voire **figure I.9**), qui peut être déterminée par une technique d'adsorption d'azote (c'est-à-dire en utilisant la méthode BET et la relation, $R_p=2V_p/ASS_{BET}$, où V_p est le volume des pores) [42]. On suppose que les pores sont de forme cylindrique pour les zéolithes naturelles ; Clinoptilolite et Mordenite, pour lesquels ASSBET se situe généralement entre 11-16 m²/g et 115-120 m²/g, respectivement [32].

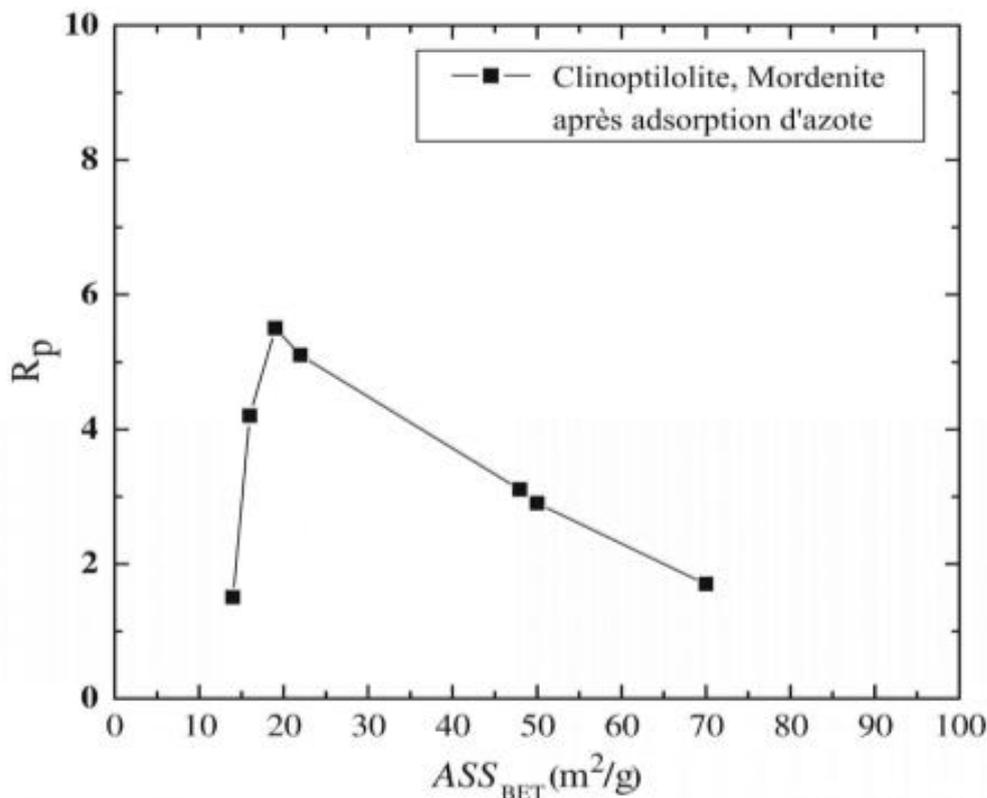


Figure I.9 : La relation observée entre la surface spécifique et le rayon des pores de la zéolithe [30]

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 citée dans le **tableau I.2** pour présenter une large gamme de variations dans diverses propriétés physiques des zéolithes [30][43][32].

Chapitre I : Les zéolites

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

Tableau I.2 : Exemple sur les propriétés physiques de la zéolithe-clinoptilolite [30]

6.2. Propriétés chimiques

Les zéolites 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 [44][45][46][43][47].s d'adsorption, le pH et la perte sur l'immersion acide des zéolites sont certaines des propriétés chimiques qui dépendent de la composition chimique des produits synthétisés. Le tableau I.3 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 [48][43][47].

On peut remarquer à partir des données présentées dans le tableau I.3 que la composition chimique des zéolites naturelle est relativement riche en silice avec un rapport Si/Al égal à 4 , alors que les zéolites de cendres volantes (c'est-à-dire synthétisée par **Ojha** et al. et Park et al.) est très proche de la note commerciale Zéolithe synthétique 13X avec un rapport Si/Al égal à 1,5 , **Tableau I.3** : Composition chimique des minéraux de ses zéolites (citer) de types naturels et synthétiques (en% en poids) [29]

Chapitre I : Les zéolithes

Matière	Oxyde (%)						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Mullite	52,1	32,1	5,5	2,1	0,75	1,9	1,3
	27,8	71,5	-	-	-	-	-

Tableau I.3 : Composition chimique des minéraux de ses zéolithes (citer) de types naturels et synthétiques (en% en poids) [30]

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

-Remarque : Ce n'est pas vérifier à 100%

6.3 Propriétés d'adsorption et la capacité a l'échange d'ion

Les zéolithes génèrent généralement des cations (à savoir Na⁺, K⁺ et NH₄⁺) pendant le processus de synthèse ou par interaction avec le milieu environnant en raison de leurs caractéristiques d'échange d'ions ou d'adsorption. 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 [SiO₄]⁴⁻ et sa conversion dans le tétraèdre [AlO₄]⁵⁻ qui est interconnecté à d'autres [SiO₄]⁴⁻ tétraèdres par un atome d'oxygène commun représenté cidessus à la Figure I.10 a,b ci-dessous :[29]

Chapitre I : Les zéolites

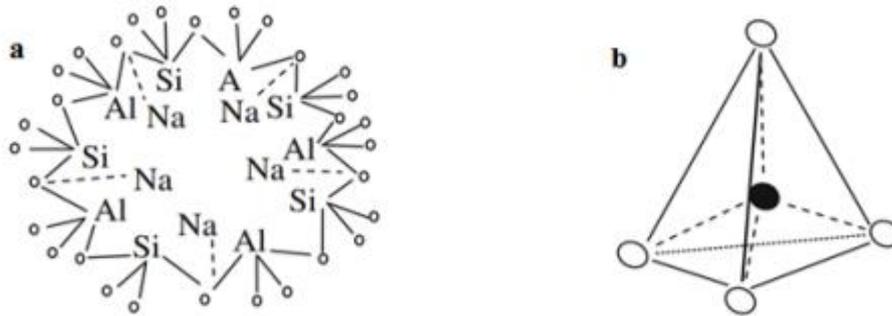


Figure I.10: Interconnexion des tétraèdres entre eux par des atomes d'oxygène [32].

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 simulé ci-dessous en permettant à la solution de chlorure d'ammonium de passer à travers un échantillon de zéolithe, comme représenté sur la Figure I.11. On remarque que le Na^+ de la zéolithe peut facilement être échangé avec le NH_4^+ par ce processus d'échange d'ions [32].

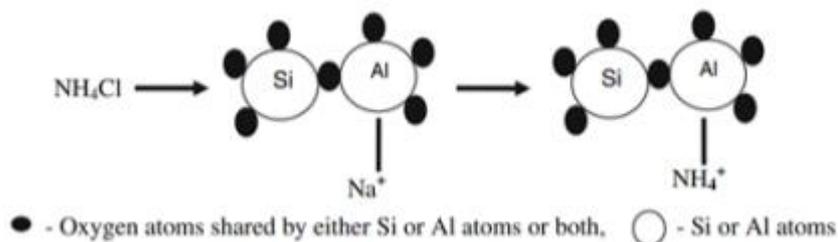


Figure I.11 : Procédé typique d'échange d'ions dans un mélange de chlorure d'ammonium et de toutes les zéolites de sodium [30]

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 [2]. Sur la base de ces propriétés, on a également trouvé que les zéolites adsorbent des gaz et les séparent pour des

Chapitre I : Les zéolithes

applications industrielles utiles. Les gaz les plus courants sont les CO, CO₂, SO₂, H₂S, NH₃, HCHO, Ar, O₂, N₂, H₂O, He, H₂, Kr, Xe, CH₂OH, Freon et Formaldéhyde [29].

6.4 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 zéolithes, en plus de la Présence d'une phase cristalline amorphe. En outre, les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) des zéolithes, ont été trouvés comme un outil utile pour démontrer la forme et la granulométrie des minéraux constitutifs. 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 zéolithes et à leurs applications industrielles [29].

6.5 Propriétés morphologiques

La taille et la forme des cristaux de minéraux peuvent être déterminées en interprétant les micrographies MEB des zéolithes [29]. 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 [29].

Des pores de surface tridimensionnels de petits cristaux de zéolithes A, X et Y peuvent être observés dans les images du MEB, alors que des cristaux unidimensionnels peuvent être observés dans les zéolithes tel que la Mordenite. 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 [29].

6.6 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. La stabilité thermique des zéolithes a été notée pour augmenter avec leur cristallinité. Un rapport SiO₂/Al₂O₃ plus élevé et la CEC

Chapitre I : Les zéolithes

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 inférieure à 2-5. La capacité thermique et la conductivité de chaleur de la zéolithe 4A (Na₉₆ Al₁₉ 6Si₉₆ O₃₈₄, 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. 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 Chapitre I Synthèse bibliographique - 19 - 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 [29].

6.7 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) [49][32].

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 peuvent 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 zéolithique sur sa force acide, un modèle applicable pour les angles de liaison entre les différents éléments [30, 50]

Ce pendant, 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 -[Si-O-Al]- s'est révélée plus

Chapitre I : Les zéolithes

correspondante à une plus grande valeur d'angle, β (127°) entre la liaison en question [30][49][32].

De même, les longueurs de liaison Si-O et Al-O dépendent également de l'angle de celui de [Si-O-Al]. Il a été démontré que plus la liaison des fréquences requise pour étirer la liaison OH est basse, plus la force acide des zéolithes est grande. Pour un exemple, on a signalé que la fréquence de flexion de Mordenite est supérieure à celle des zéolithes de Faujasite [30][49].

7. Conclusion :

Les zéolithes sont identifiées par leur propriété la plus critique et la plus précieuse, connue sous le nom de capacité d'échange de cations (CEC), qui détermine sa pertinence pour diverses applications industrielles. En dehors de cela, diverses caractéristiques d'attribution (à savoir le diamètre des pores et le volume des pores) des pores ou des canaux, la gravité spécifique et les compositions de particules (à savoir chimiques et minéralogiques), les formes et la taille des particules (la morphologie) des zéolithes doivent être évalué de manière critique pour fixer leur adéquation à une application spécifique. Les pores de la zéolithe ajoutent à leurs valeurs comme tamis moléculaire pour la séparation des types particuliers de fluides et de gaz. De plus, les formes et les tailles des particules, la minéralogie et la morphologie des zéolithes peuvent varier beaucoup en fonction des complexités impliquées dans la chimie de leur synthèse. En tant que tel, les granulométries peuvent être groupées séparément sous forme de tailles méso-poreuses ($10-60\ \mu\text{m}$)[51] et de tailles microporeuses ($<10\ \mu\text{m}$), qui peuvent avoir des corrélations directes et/ou indirectes avec la CEC, gravité spécifique et autres propriétés des zéolithes. En général, la gravité spécifique des zéolithes a été rapportée pour varier de 2 à 3 [32]. Afin de présenter une image simplifiée de certaines zéolithes, leur comparaison par rapport aux autres et pour déterminer la supériorité d'une zéolithe particulière par rapport à d'autres [30][52][53].

Chapitre II :

Synthèse des zéolithes et leur
domaine d'application

Chapitre II: synthèse des zéolithes et leur domaine d'application

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 [54]. Dans les années 1940. Barrer [55] 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 supérieurs 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 ($T \sim 100^\circ\text{C}$ 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 zéolithes Bêta (type structural **BEA**, ($10 < \text{Si/Al} < 250$))[56].

Plus tard, Flanigen et coll. [57] 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 découvert. 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-philicite de leur surface interne qui permettent leur utilisation dans des procédés d'adsorption et de séparation de molécules organiques.

Chapitre II: synthèse des zéolithes et leur domaine d'application

En 1985, Bibby et Dale [58] 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 [59], 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...[60], elle conduit à des solutions moites 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 métallo phosphates.

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. La charpente de ces solides est constituée d'un arrangement alterné de tétraèdres $(\text{AlO}_4)^{5-}$ et $(\text{PO}_4)^{3-}$ 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' Al PO_4^{8-} ou de l' AlPO_4^{11} [61].

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

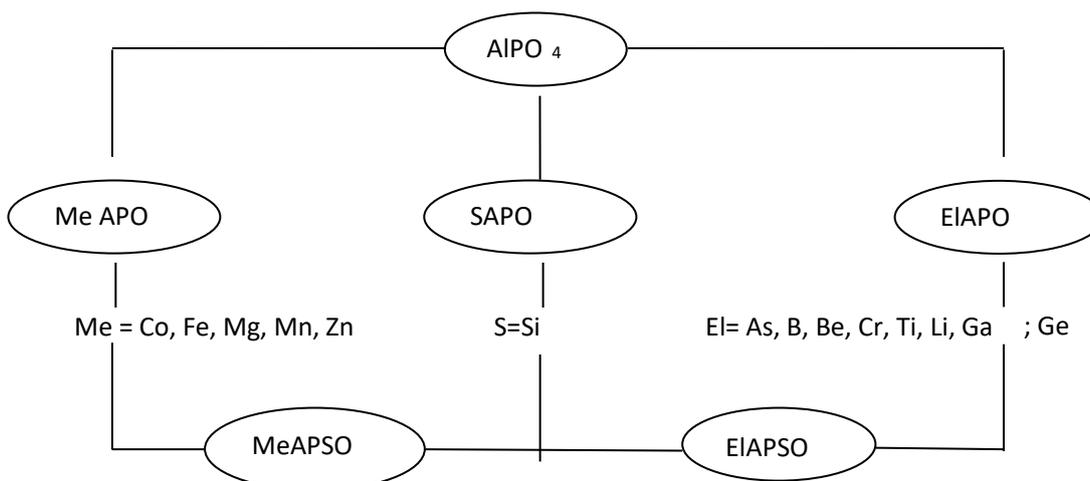


Figure II- 1 : Famille des AlPO_{4-n} et dérivé revendiqués par sociétés Union Carbide.

Chapitre II: synthèse des zéolithes et leur domaine d'application

2. Les méthodes de synthèse des zéolithes

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 de mélange on diminue l'activité de l'eau et déplacer les équilibre de la condensation de la silice [62].

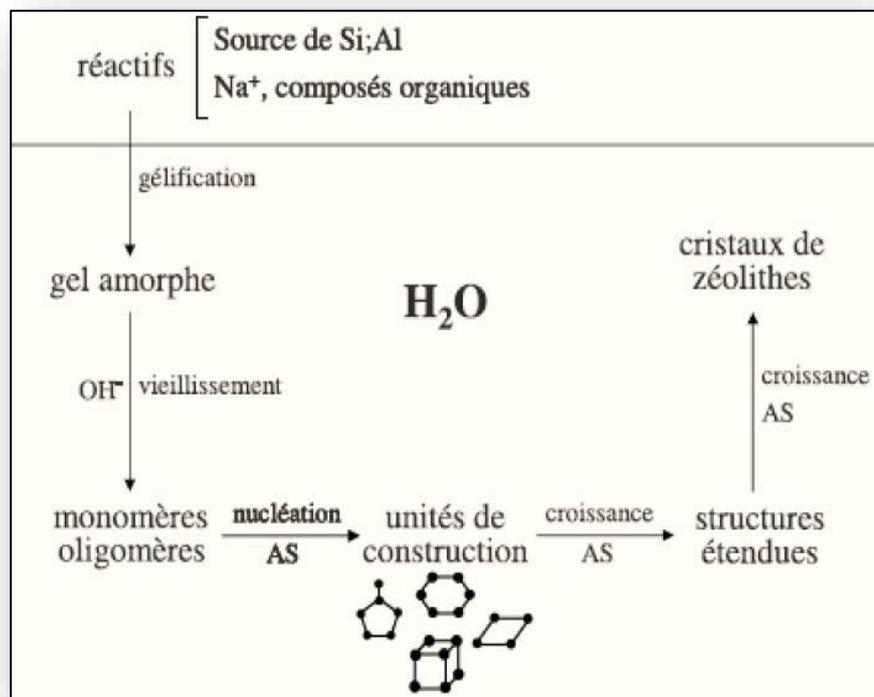


Figure II.2 : Schéma de synthèse de la zéolithe. [63]

Chapitre II: synthèse des zéolithes et leur domaine d'application

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

2.1.1. 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 augmente avec la température selon Arrhenius. La première maille première mailles cristallines sont appelés : nucléés [64].

2.1.2. 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 mécanisme conduit à la formation d'une particule cristalline qui croît avec une certaine vitesse au dépend de la phase environnante [65].

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 zéolitique difficilement accessibles par voie hydrothermales classique
- Il est souvent utilisé dans la préparation d'un objet zéolitiques ou la zéolithization de support par cristallisation in situ
- Il permet d'élever le taux de conversion de zéolithe [66].

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 ce facteur sera donnée ci-dessus

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

Chapitre II: synthèse des zéolithes et leur domaine d'application

zéolithe seront généralement plus grands que ceux obtenus avec une source de silice plus réactive, avec une source plus réactive conduit à la formation des plusieurs nucléé et donc des cristaux plus petits [67].

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 cinétique de cristallisation, le rapport réagit à la formation de certains 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.

Tableau II.1 : Domaine de rapports Si/Al pour quelques zéolithes [68]

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-∞

3.3. L'influence du pH

Le pH joue le rôle de minéralisateur ; un minéralisateur est une espèce chimique qui rende 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.

Chapitre II: synthèse des zéolithes et leur domaine d'application

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 [69].

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 [69].

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" [70-71] 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 [71].

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 [72]. 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 [73] ont observé que l'ajout de germes d'hydroxosodalité (**SOD**) dans un gel, qui en absence de germes conduit à la zéolithe (**LTA**) permet la cristallisation d'hydroxosodalite.

Chapitre II: synthèse des zéolithes et leur domaine d'application

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 [74].

3.8. 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) [75]. La cinétique de réaction joue aussi un rôle très important dans le contrôle des phases zéolitiques obtenues [76]. 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 II. 3, avec la transformation de la zéolithe A successivement en Sodalite puis en phase dense (quartz) lorsque la durée de synthèse augmente [77].

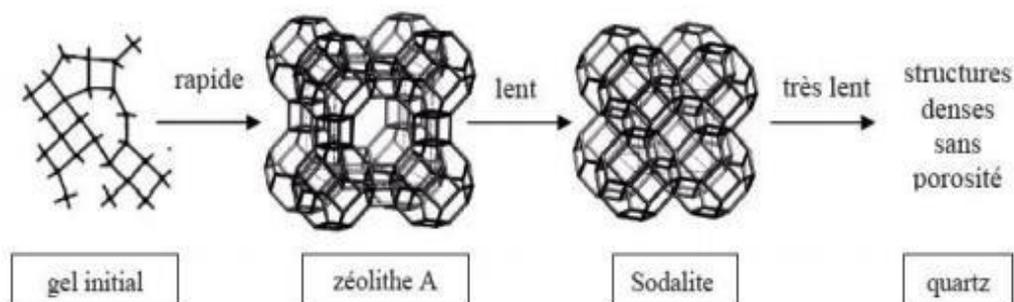


Figure II. 3 : Représentation schématique de la loi d'Ostwald ; cas de la zéolithe A.

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



Chapitre II: synthèse des zéolithes et leur domaine d'application

3.9. 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 [77]. 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.

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.

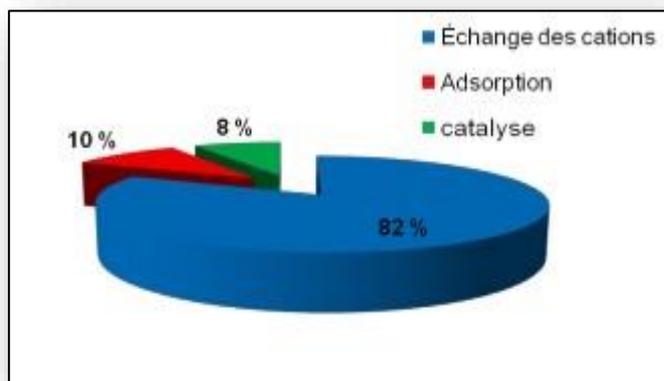


Figure II.4 : Estimations de la consommation annuelle des zéolithes dans leur application principale [78].

4.1 la catalyse

L'activité catalytique des zéolites 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[79].

Chapitre II: synthèse des zéolithes et leur domaine d'application

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 [79].

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.

4.3. Echange d'ions

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.

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.

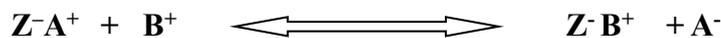
Chapitre II: synthèse des zéolithes et leur domaine d'application

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 [80].

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.

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.

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 [81] :

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

Chapitre II: synthèse des zéolithes et leur domaine d'application

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 :

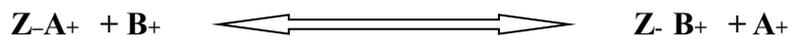
$$TE (\%) = \frac{[Na^+]_{init} - [Na^+]_{fin}}{[Na^+]_{fin}} * 100$$

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

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

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.

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.

Chapitre II: synthèse des zéolithes et leur domaine d'application

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) [81]. 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 [81].
2. Séchage des gaz et des liquides.
3. Les purifications des gaz (élimination de H₂S, et de CO₂...) par la Na-X [82].
4. La séparation d'un mélange de para et méta xylène sur la zéolithe H-ZSM-5 [83].
5. La séparation de l'azote et de l'oxygène de l'air sur la zéolithe Li-LSX [84].

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.

4.5. Les nouvelles applications

Un effort de recherche important a été réalisé pour introduire les zéolithes dans de nouveaux domaines telle que : chimie verte [85], la médecine, l'optoélectronique et la nanotechnologie [86].

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) [87].

Chapitre III :

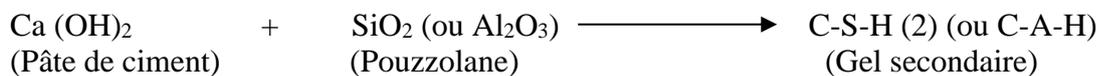
Processus de fabrication de la
zéolithe X à partir de kaolin
naturel

Chapitre III: processus de fabrication de la zéolithe X à partir de kaolin naturel

1. Introduction

Les zéolithes ont été largement utilisées, sous forme de mélanges avec de la chaux, dans la construction depuis l'époque romaine. Aujourd'hui, il Ya beaucoup de discussions concernant l'activité pouzzolanique des zéolithes naturelles et de leurs incorporations dans les ciments composés.

Le terme « pouzzolane » est associé à tous les matériaux silico-alumineux qui ont un pouvoir réactionnel avec la chaux $[(Ca(OH)_2]$ en présence de l'eau pour former des composés possédant des propriétés liantes. La réaction avec la portlandite produite lors de l'hydratation des minéraux du clinker du ciment, notamment l'alite ($3CaO.SiO_2$ ou C_3S) et la bélite ($2CaO.SiO_2$ ou C_2S), avec la silice et/ou l'alumine de la pouzzolane additionnée conduit à la formation de gel de C-S-H secondaire qui s'accumule sur le gel de C-S-H primaire déjà formé dans la pâte de ciment. Les réactions chimiques suivantes expliquent ces phénomènes :



Il est connu que le gel C-S-H est responsable de la résistance mécanique de la pâte de ciment. La production de nouveau gel (C-S-H secondaire) par la pouzzolane additionnée au ciment conduit à l'amélioration de cette résistance tout en réduisant la quantité de portlandite, ce qui améliore la résistance de la pâte aux attaques chimiques notamment les sulfates.

Les travaux antérieurs sur la réactivité pouzzolanique des zéolithes (heulandite, clinoptilolite, modernité) ont montré que les minéraux zéolithiques sont capables de réagir avec de la chaux et à produire des phases cimentaires conduisant à l'amélioration des performances mécaniques du ciment.

Dans ce travail nous avons étudié l'activité pouzzolanique de la zéolithe X synthétisée au laboratoire à partir de matériaux différents : matériaux purs (aluminat Ede sodium et silicate de sodium), kaolin riche en kaolinite et kaolin naturel pauvre en kaolinite. L'effet de ses zéolithes synthétisées sur les propriétés du ciment composé a été aussi étudié.

Chapitre III: processus de fabrication de la zéolithe X à partir de kaolin naturel

Ce chapitre est consacré à la synthèse de la zéolithe X à partir des matériaux cités ci-dessus (réactifs purs, kaolin pur et kaolin naturel) et leur identification par diffraction des rayons X, ainsi que la détermination du taux de leur cristallinité.

2. Techniques de caractérisation

2.1. Fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette technique peut être utilisée pour analyser des matériaux très variés : minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres..., sous forme solide ou liquide.

L'échantillon est irradié par un faisceau de rayon X produit par le tube cathodique, chaque élément constituant l'échantillon émet ses propres radiations de fluorescence. Le faisceau de radiation est ensuite dirigé par le collimateur (deux positions, l'une fine et l'autre large) vers le cristal analyseur qui va diffracter chaque radiation de longueur d'onde donnée dans un angle correspondant de façon à satisfaire la loi de BRAGG.

Dans notre étude, les compositions chimiques des matières premières utilisées et des géopolymères élaborés ont été déterminées par fluorescence X, à l'aide d'un spectrophotomètre PW 1404 X de marque Philips (Figure III.1) à la Cimenterie CIBA du groupe Lafarge-Algérie. Avant de procéder à l'analyse, l'échantillon a été broyé à 80 μ m puis pressé dans un petit disque pour former une pastille de 20g et 25cm de diamètre.



Figure III.1 : Spectrophotomètre FRX Philips PW 1404 X utilisé

Chapitre III: processus de fabrication de la zéolithe X à partir de kaolin naturel

2.2. Granulométrie Laser

L'analyse granulométrique par granulomètre Laser est l'étude de la distribution de la taille des particules d'un matériau. Cette technique repose sur un modèle où les particules sont supposées être sphériques. En Effet, c'est la seule géométrie caractérisable à partir d'une seule grandeur dans les trois dimensions. L'analyse granulométrique permet de définir la taille moyenne des particules élémentaires d'une poudre et de présenter sa distribution statistique. Les résultats donnés par une telle analyse apportent de nombreuses informations : la taille des particules, leur répartition en nombre, appelée distribution granulaire, l'étalement de cette distribution, la présence d'une ou plusieurs populations de grains qui souvent nécessite une déconvolution de la courbe obtenue. La détermination de la granulométrie par diffraction laser consiste à faire traverser l'échantillon par un faisceau de lumière monochromatique émis par un laser. La connaissance de la répartition de la lumière diffractée permet de déterminer la courbe granulométrique. Les granulomètres laser classiques autorisent une distribution de classes granulaires allant de 1 à 192 μm en 16 tranches, certains appareils permettent d'analyser les grains de 0,1 μm jusqu'à 315 μm (Balachandar et al., 1994).

La distribution granulométrique des matières premières utilisées dans notre travail et des géopolymères élaborés a été déterminée à l'aide d'un granulomètre Laser de type Mastersizer2000 équipé du logiciel Windox (Figure III.2). Cette analyse a été effectuée dans le Laboratoire de l'Unité de Ciment Blanc de Sig (CiBA) du groupe Lafarge, Algérie



Figure III.2 : Granulomètre laser Masteriser 2000 utilisé

Chapitre III: processus de fabrication de la zéolithe X à partir de kaolin naturel

2.3. *Diffraction des rayons X (DRX)*

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique de base pour la caractérisation des matériaux. La diffractométrie des rayons X permet la détermination des phases cristallines des matériaux. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches et monocristaux) (Sindhunata, 2006). L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri-périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires (h k l). Les distances inter-réticulaires sont de l'ordre de 0,15 à 15 Å et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction de rayons X. Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires chaque fois que la condition ou loi de Bragg est réalisée.

Dans le cadre de ce travail et pour identifier les phases cristallines dans les matériaux de départ et les produits synthétisés, des analyses de Diffraction aux Rayons X (DRX) de poudre ont été effectuées au niveau du Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC) de Toulouse, France. Le matériau à analyser a été préalablement broyé à 80µm. L'appareillage utilisé est un diffractomètre Siemens D5000 muni d'une anticathode au cobalt. La tension de l'anode est de 40 kV et l'intensité du courant est de 30 mA. Le balayage des Rayons X sur l'échantillon, maintenu en rotation continue, a été effectué dans un intervalle d'angles (2^θ) de 4 à 70° avec un temps de comptage de 10 secondes pour un pas de 0.04 mm Ce type de programme a été choisi afin d'avoir des diffractogrammes de bonnes qualités exploitables.

Chapitre III: processus de fabrication de la zéolithe X à partir de kaolin naturel

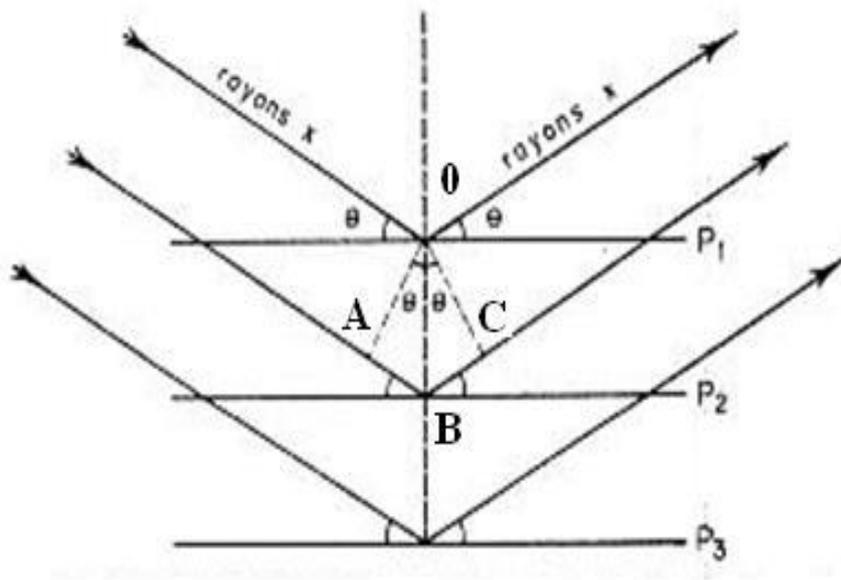


Schéma III.1 : Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires



Figure III.3 : Diffractomètre RX *Siemens D5000* utilisé

Chapitre III: processus de fabrication de la zéolithe X à partir de kaolin naturel

3. Matière première :

3.1. Kaolin :

Le matériau argileux utilisé est un kaolin, qui nous a été fourni par l'unité de production de ciment CiBA du groupe Lafarge Algérie, un partenaire en collaboration scientifique avec notre université (USTO-MB). Ce Kaolin provient du Gisement d'El-Milia connu depuis 1925. Il se trouve dans la wilaya de Jijel au Nord - Est de l'Algérie, à 17 km au nord de la Daïra d'El-Milia. Ce gisement primaire de kaolin sableux a une composition chimique et minéralogique variable. La silice est toujours dominante avec une moyenne de 67%. L'importance des minéraux dits potassiques (orthose, microcline et micas muscovite) et des minéraux sodiques « plagioclase » varie d'un endroit à l'autre.

Le gisement est exploité à ciel ouvert sur une superficie de 331 hectares. Il se présente en lentilles qui affleurent, d'épaisseurs très variables en fonction du degré de kaolinisation avec des gradins d'une hauteur de 5 mètres et d'une largeur de 20 mètres.

L'extraction mécanisée du minerai se fait après sélection des sites d'abattage aux moyens d'engins de carrière. Le chargement du minerai abattu se fait au moyen de pelles chargeuses et son évacuation se fait vers l'usine de traitement à l'aide de camions de 14 tonnes de charge.



FigIII.4 : kaolin naturel



figIII.5 : kaolin-argile-blanche

3.1.1. Les gisements de kaolin en Algérie :

Les principales régions algériennes productrices d'argiles pour céramiques fines et Réfractaires, sont les suivantes :

Chapitre III: processus de fabrication de la zéolithe X à partir de kaolin naturel

- Kaolin de Tamazight (El-Milia wilaya de Jijel),
- Kaolin de Djebel Debbagh (wilaya de Guelma). La composition des roches kaoliniques est généralement la suivante : la kaolinite est le minéral principal, les autres minéraux sont l'halloysite, le quartz, la dickite, la nacrite, la diaspore, la bohémiste, la gibbsite et le mica. La gangue principale est le quartz, puis le mica.

Les minéraux suivants ont été observés, limonite, goethite, feldspaths résiduels, sidérite, pyrite, ilménite, leucoxène, anatase. Le kaolin commercialisé est un produit essentiellement constitué de kaolinite issue de l'altération des feldspaths (en général) en milieu acide, fortement lessivé.[88]

3.1.2. La structure :

Les kaolins font partie de la famille des argiles. Ils appartiennent au groupe des silicoalumineux phyllie, avec la montmorillonite, les illites et micas, les Polygroslyte. La phase principale constituant le kaolin est la kaolinite $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O$ ou l'halloysite $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot n H_2O$ (avec $n \geq 4$).[88]

3.1.3. Caractérisation du kaolin :

a. Composition chimique par fluorescence X du kaolin utilisé :

Les résultats des analyses chimiques par FRX, exprimés en pourcentages massiques d'oxydes, du Kaolin (K), sont consignés dans le Tableau III.1. La silice et l'alumine sont des oxydes majoritaires dans ces matériaux. Ce matériau Est également constitués d'Oxydes de Calcium (CaO) et de Potassium (K₂O) associés à de faibles teneurs en Fe₂O₃, MgO, Na₂O, P₂O₅, TiO₂ et SO₃. Les valeurs du rapport massique SiO₂/Al₂O₃ dans le Kaolin Est de (1,92).

Matières premières	Pourcentages massiques (Wt%) des oxydes										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	PF*
Kaolin	53,14	27,72	2,63	0,75	0,40	3,77	0,20	0,36	0,17	0,88	9,88

Tableau III.1. Compositions chimiques par Fluorescence X du Kaolin utilisé

* Perte au Feu

Chapitre III: processus de fabrication de la zéolithe X à partir de kaolin naturel

b. Distribution granulométrique :

Les valeurs enregistrées par la technique Laser montre que le Kaolin utilisé est de faible granulométrie, dont plus de 60% de la masse présente une taille de particule inférieure à 60 μm . Cette taille réduite des particules du Kaolin facilite sa transformation minéralogique pour former une zeolithe de faible granulométrie.

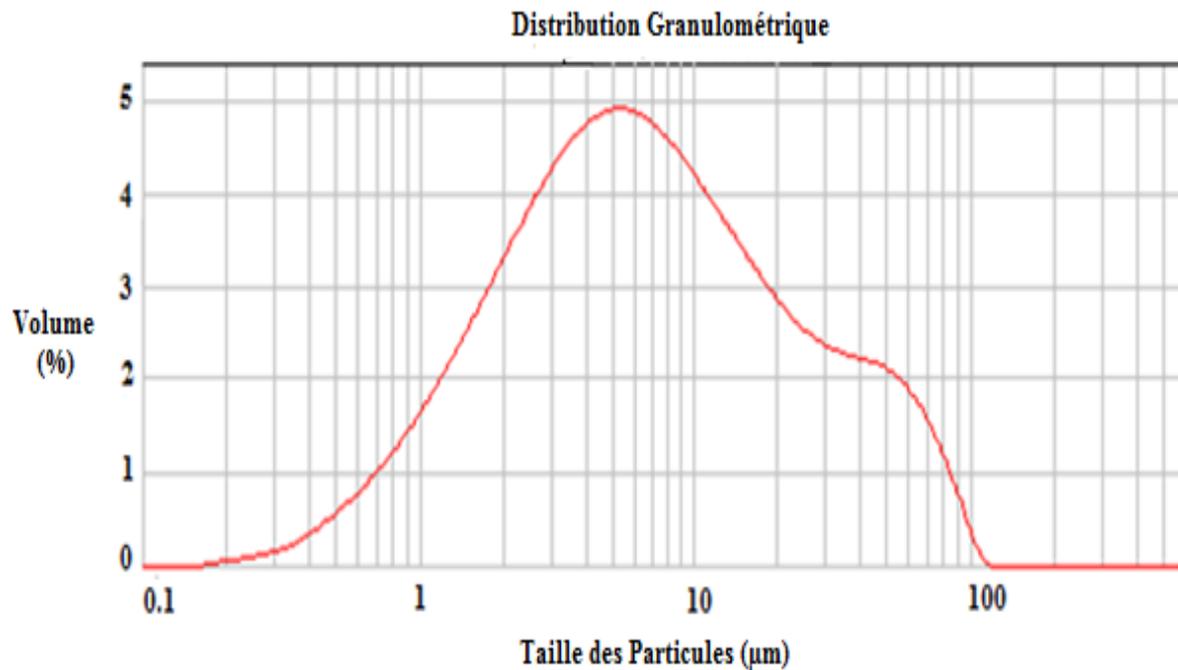
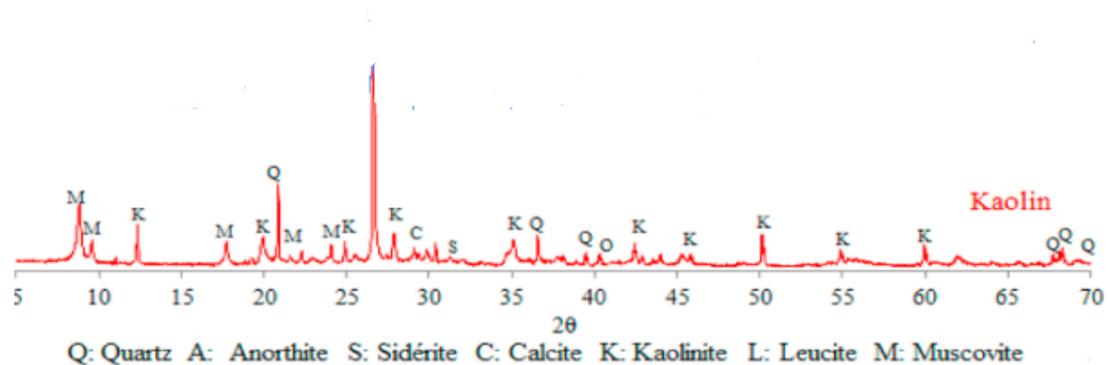


Figure III.6 : Distribution granulométrique du Kaolin (K) déterminée par la technique de Granulométrie Laser

Chapitre III: processus de fabrication de la zéolithe X à partir de kaolin naturel

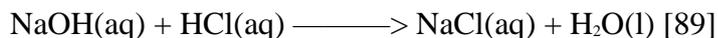
C. diffraction des rayons x du kaolin :



FigIII.7 : Diffractogramme RX du kaolin naturel

3.2. Hydroxyde de sodium :

L'hydroxyde de sodium est un solide ionique constitué de cations sodium et d'anions hydroxyde. C'est la présence de ces anions qui confère sa forte basicité à l'hydroxyde de sodium qui réagit avec les acides protoniques pour former de l'eau et les sels correspondants. Avec les acides forts, la réaction est très exothermique :



4. Procédures de synthèse de la zéolithe X :

4.1. Synthèse de la zéolithe X à partir de produits purs :

La procédure de synthèse de la zéolithe X [références] est divisée en trois étapes : la préparation des solutions de départ (sources de silice et d'alumine), la préparation du gel précurseur de zéolithe, suivie de la cristallisation du gel par chauffage.

La première solution est préparée par dissolution rapide de l'hydroxyde de sodium (NaOH) et de l'aluminate de sodium (NaAlO₂) dans de l'eau distillée avec un rapport massique solide/eau de 2. La deuxième solution est préparée en dissolvant le silicate de sodium (Na₂SiO₃)

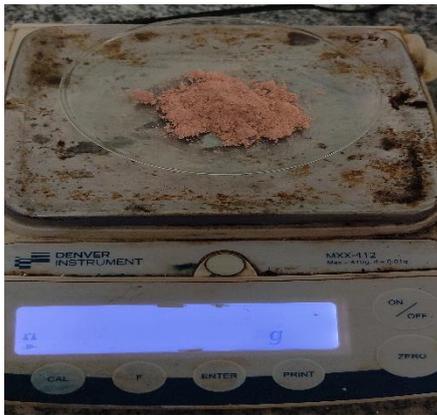
Chapitre III: processus de fabrication de la zéolithe X à partir de kaolin naturel

de composition massique 63% SiO_2 , 19% H_2O et 18% Na_2O , dans de l'eau distillée et de l'hydroxyde de sodium (NaOH), avec un rapport silicate de sodium/solution de NaOH = 2, avec agitation et léger chauffage.

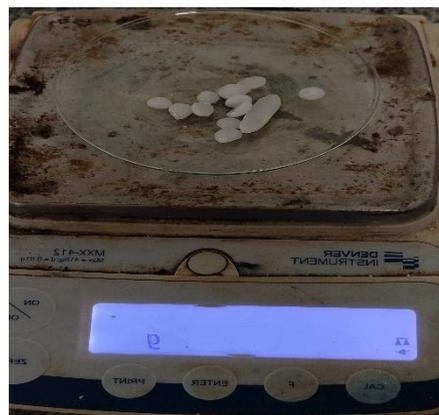
Les deux solutions d'aluminium et de silicium sont mélangées sous agitation durant une heure afin d'obtenir un gel homogène. Le mélange réactionnel est mis dans un flacon en polypropylène puis dans une étuve à 90°C pendant 8 heures pour cristallisation de la solution. Après refroidissement, le produit est filtré et lavé deux fois à l'eau distillée, puis séché dans une étuve à 90°C pendant 24 heures.

4.2. Synthèse de la zéolithe X à partir de kaolin pur ou naturel

6 g de kaolin pur et 3,27 g de silice diatomée sont mélangés bien à sec avant de leur additionner 9,26 g d'hydroxyde sodium afin d'obtenir un mélange homogène. Ces masses sont trouvées par calcul selon les compositions molaires de la zéolithe recherchée et des réactifs (kaolin pur et silice diatomée).



FigIII.8 : kaolin naturel



figIII.9 : hydroxyde de sodium

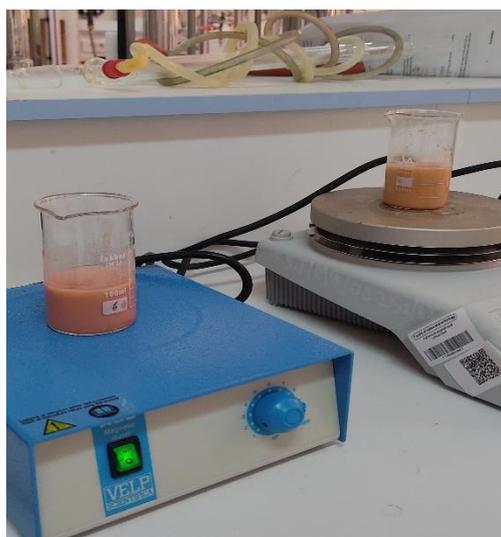
Le creuset (en Nickel) contenant le mélange est mis dans un four porté à une température de 450°C pendant deux heures et 30 minutes.

Chapitre III: processus de fabrication de la zéolithe X à partir de kaolin naturel



FigIII.10 : le mélange après 2h30min

Après refroidissement, le produit calciné (kaolin-NaOH) est mélangé à l'eau puis mis sous agitation pendant une heure.



FigIII.11 : agitation

Après maturation pendant 24 heures, le mélange mis dans un réacteur en téflon est posé dans une étuve pour séchage à 90°C pendant 8 heures.

Chapitre III: processus de fabrication de la zéolithe X à partir de kaolin naturel



FigIII.12 : séchage

Le produit obtenu est filtré puis mis une deuxième fois dans l'étuve à 90°C pendant 24 heures.



FigIII.13 : filtration



Chapitre III: processus de fabrication de la zéolithe X à partir de kaolin naturel

FigIII.14 : matériaux finals

La même procédure est suivie dans le cas du kaolin naturel, à l'exception des masses de réactifs qui changent selon la composition chimique du kaolin. Dans notre cas une quantité de kaolin naturel broyé à 80 μm est mélangé avec de l'hydroxyde de sodium.

Le solide récupéré à la fin de la manipulation doit subir une analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) pour montrer la présence de la zéolithe X et la nature des impuretés qu'elle renferme.

Voici le schéma de ce protocole à base de kaolin naturel :

Chapitre III: processus de fabrication de la zéolithe X à partir de kaolin naturel

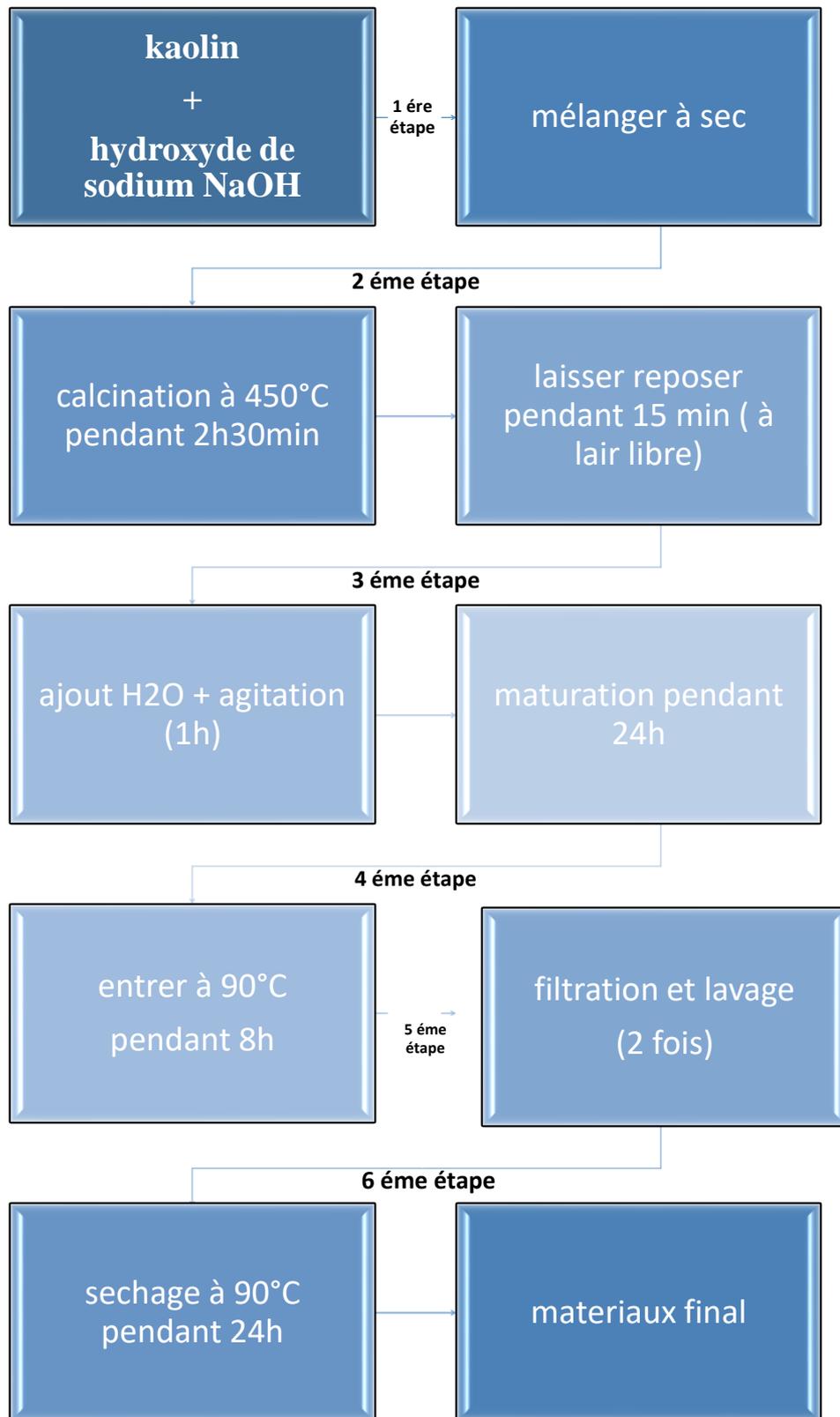


Schéma III.2: processus de fabrication de la zéolithe X à partir de kaolin naturel

Chapitre III: processus de fabrication de la zéolithe X à partir de kaolin naturel

5. Caractérisation des zéolithes obtenues par la DRX

Les zéolithes synthétisées à partir de matériaux purs, de kaolin pur et de kaolin naturel ont été caractérisées par Diffraction des Rayons X. Les résultats obtenus sont donnés dans les Figures III.15

Les diffractogrammes RX (Figures III.15) montrent que les zéolithes synthétisées sont de type X. Plusieurs échantillons ont été synthétisés et analysés par DRX pour montrer la reproductibilité de l'opération. En prenant en considération les pics caractéristiques de la zéolithe, notamment le pic principal de distance inter réticulaire $14,45 \text{ \AA}$ ($2\theta/6,12^\circ$), tous ces produits sont une zéolithe X.

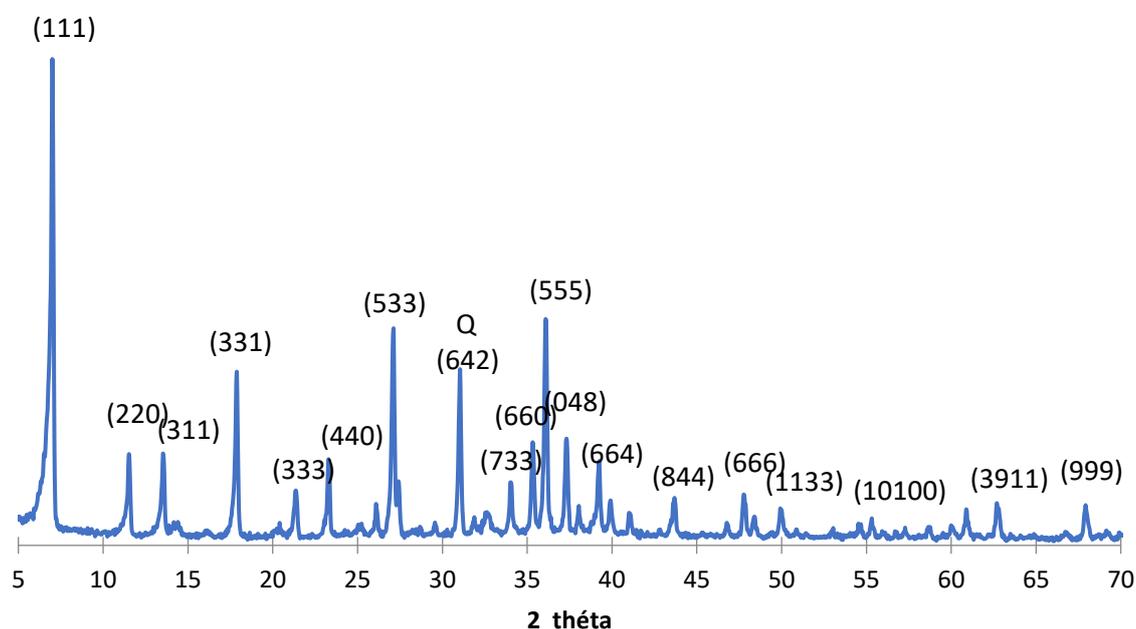


Figure III.15 : Diffractogramme RX de la zéolithe X obtenue à partir d'aluminate et silicate pur.

Chapitre III: processus de fabrication de la zéolithe X à partir de kaolin naturel

Selon le diffractogramme RX (**Figure III.16**), cette zéolithe présente une pureté importante à l'exception de la présence de quartz avec un pic de faible intensité.

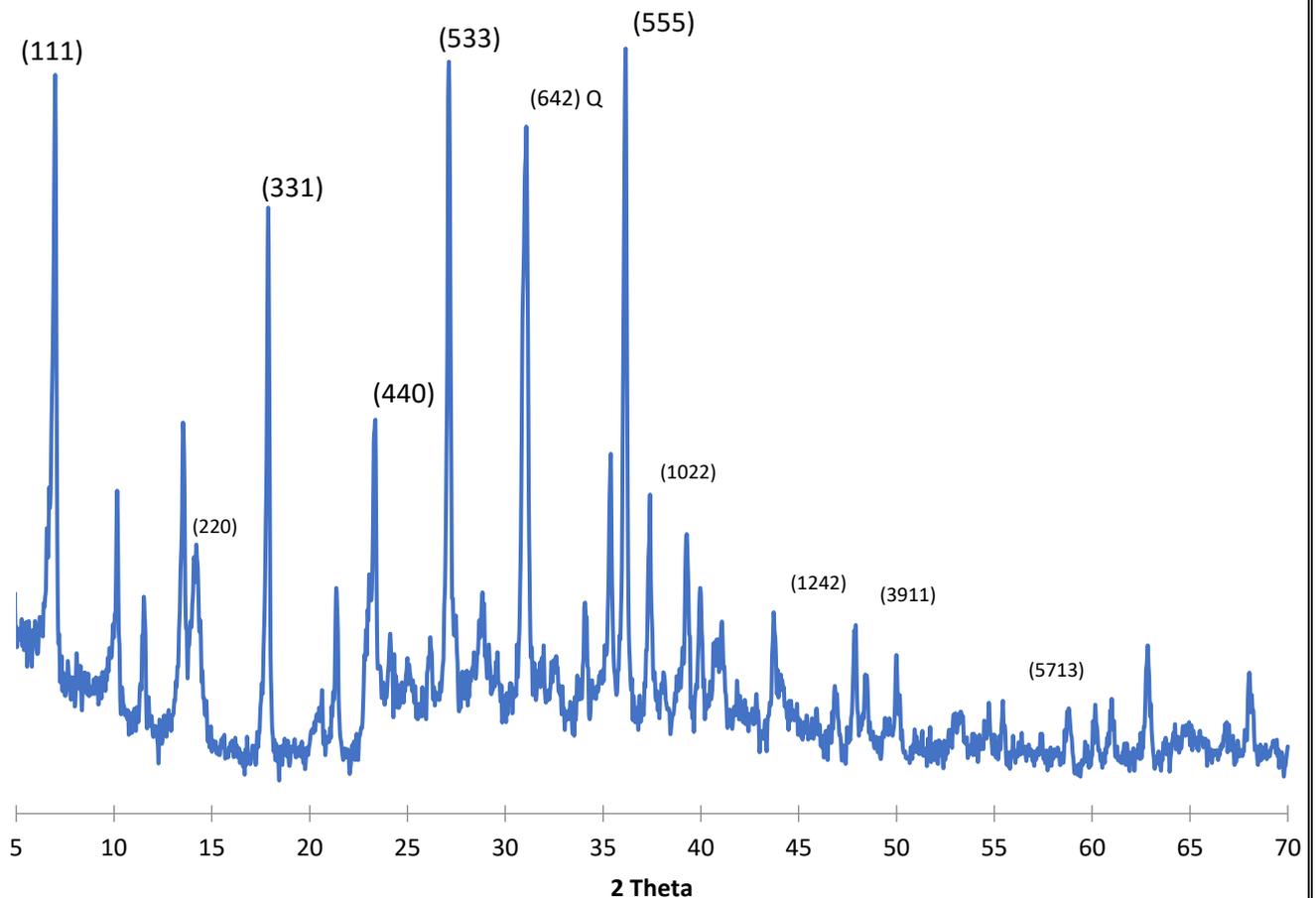


Figure III.16: Diffractogramme RX de la zéolithe X synthétisée à partir de kaolin pur.

A partir du kaolin pur, qui est très riche en kaolinite, la zéolithe X a pu être obtenue avec des intensités fortes de leurs pic caractéristique. Le quartz est la seule impureté détectée dans ce matériau. Une phase amorphe est constatée dans ce produit dans l'intervalle $2\theta/20-50^\circ$. Ceci est dû soit à la cristallisation non complète du gel précurseur de zéolithe, soit à la destruction du réseau d'aluminosilicate que renferme le kaolin.

Chapitre III: processus de fabrication de la zéolithe X à partir de kaolin naturel

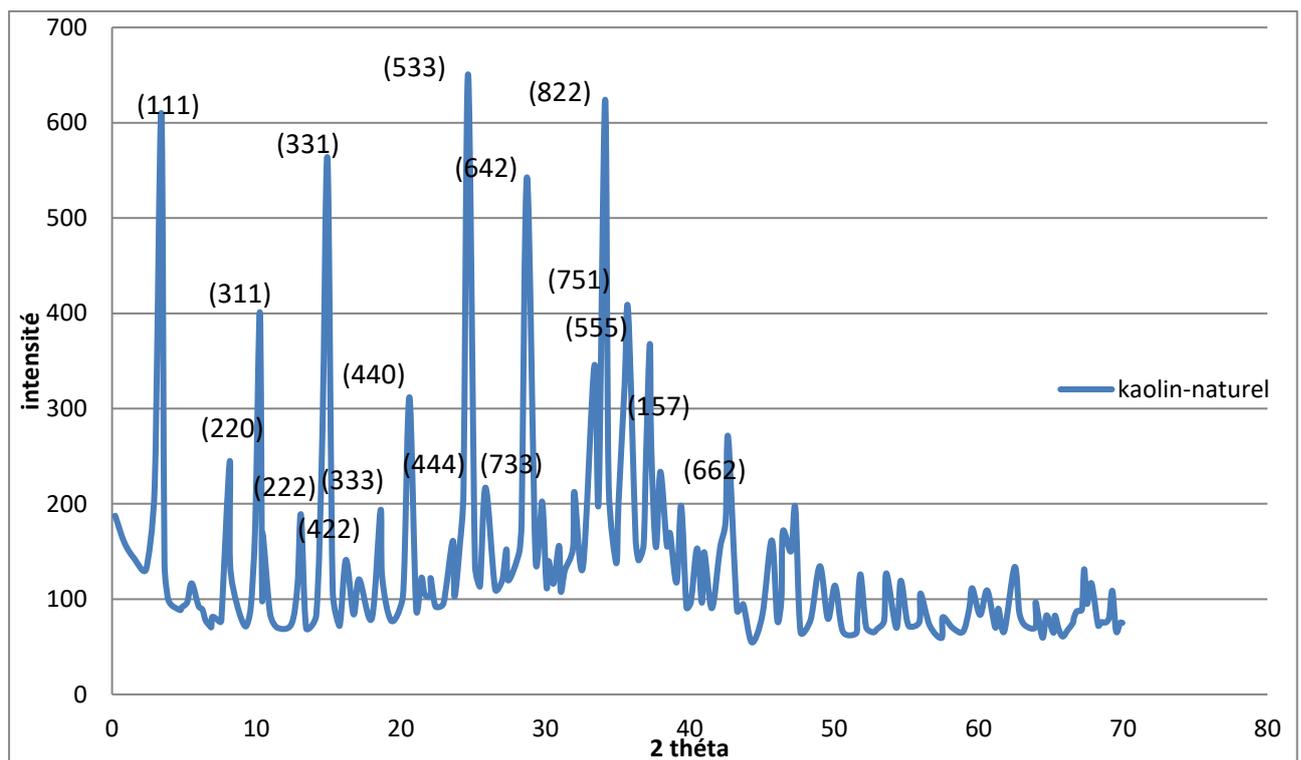
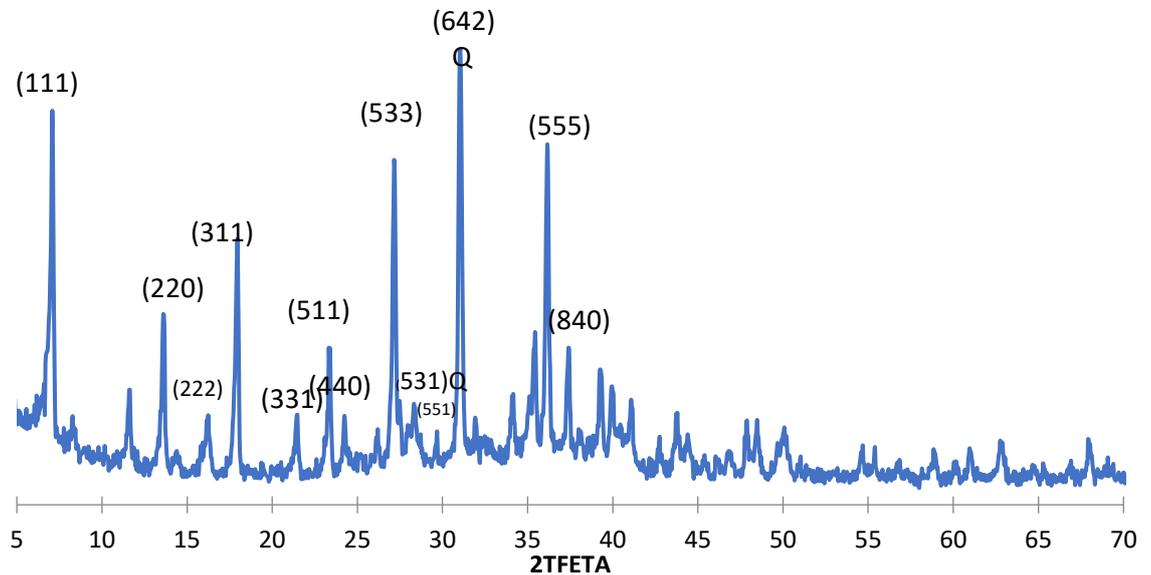


Figure III.17 : Diffractogramme RX de la zéolithe X synthétisée à partir de kaolin naturel.

Pour le kaolin naturel, malgré sa faible teneur en kaolinite et la présence d'impuretés, la zéolithe X a été formée avec des intensités fortes des pics caractéristiques de ce matériau (**Figure III.17**). Le quartz est rencontré dans cette zéolithe avec d'autres impuretés en très

Chapitre III: processus de fabrication de la zéolithe X à partir de kaolin naturel

faibles intensités. Une phase amorphe est également formée dans ce produit, ce qui est présentée par une bosse à $2\theta/20-50^\circ$.

6. Calcul du taux de cristallinité des zéolithes synthétisées

Nous avons pris le diffractogramme RX de la zéolithe X synthétisée à partir de produits purs comme témoin. Le choix de cette zéolithe comme témoin revient à sa bonne cristallinité, selon le diffractogramme RX (**Figure III.16**), et du fait des conditions de son analyse par DRX qui sont les mêmes que celles des autres zéolithes X synthétisée à partir de kaolin.

Le taux de cristallinité d'une zéolithe est calculé par l'équation ci-dessus, en prenant les intensités des trois pics les plus intenses de DRX et qui sont communs entre l'échantillon et le témoin.

$$\% \text{ cristallinité} = (Se / Sr) \times 100$$

Où :

Se : représente la somme des intensités mesurées des pics de l'échantillon.

Sr : représente la somme des intensités mesurées des pics équivalents de la référence.

Les références standard utilisées sont les zéolithes commerciales.

Tableau III.2 : Taux de cristallinité des zéolithes X synthétisées

Zéolithe X	Calcul de cristallinité	Taux de cristallinité
De produits purs	/	100
De kaolin pur	$(880+880+890) / (2550+1450+1500) \times 100$	48,18
De kaolin naturel	$(750+760+740) / (2550+1450+1500) \times 100$	40,90
	$(690+700+740) / (2550+1450+1500) \times 100$	38,72

Selon ces calculs, les zéolithes X synthétisées à partir du kaolin pur ou naturel ont un taux de cristallinité très important qui dépasse 40%. Ce taux montre que cette zéolithe renferme une grosse partie cristalline à côté d'une phase amorphe. Dans notre étude, s'agissant de la

Chapitre III: processus de fabrication de la zéolithe X à partir de kaolin naturel

détermination du degré de pouzzolanique de cette zéolithe, la partie amorphe peut présenter également une forte activité pouzzolanique.

7. Conclusion :

La zéolithe X a été synthétisée en utilisant différents réactifs : des aluminates et silicates purs, le kaolin pur (riche en kaolinite) et un kaolin naturel de pureté faible. Les analyses par diffraction des rayons X montrent que les produits obtenus sont zéolithique de type X avec un taux de cristallinité qui dépasse 40% même pour le cas du kaolin naturel. La phase amorphe est présente dans la zéolithe X synthétisée à partir de kaolin, en plus d'autres impuretés comme le quartz et d'autres en quantités mineurs.

Des analyses plus poussées sont nécessaires pour déterminer la nature de la phase amorphe et sa composition chimique. Ainsi, la détermination de la surface spécifique des zéolithes obtenues peut nous renseigner sur la texture de ce matériau et sur son activité pouzzolanique.

Conclusion générale

Conclusion Générale

Conclusion générale

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), nous avons également cherché à définir les conditions de synthèse permettant d'élaborer des zéolithes pures et bien cristallisées.

Les analyses par diffraction des rayons X montrent que les produits obtenus sont zéolithique de type X avec un taux de cristallinité qui dépasse 40% même pour le cas du kaolin naturel. La phase amorphe est présente dans la zéolithe X synthétisée à partir de kaolin, en plus d'autres impuretés comme le quartz et d'autres en quantités mineurs.

Liste des références bibliographiques

Liste des Références Bibliographique

- [1] : SYNTHÈSE DE NANOCRISTAUX DE ZEOLITHE Y STABILISÉS EN ABSENCE D'AGENT ORGANIQUE STRUCTURANT Sous la Direction de : Directeur de thèse : Pr. Jean Daou Co-directeur de thèse : Dr. Joël Patarin
- [2] :Breck et Donald W. (1974). Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use. John Wiley & Sons, New-York
- [3] :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.
- [4] :GENERAL SOURCES OF INFORMATION, U.S. Geological Survey Publication; Zeolites in sedimentary rocks. Ch. in United States Mineral Resources, Professional Paper 820, 1973.
- [5] :BENSADEK, SM. Conception d'électrode modifiée à base de zéolithe/nickel Application en hydrogénation électrocatalytique. Mémoire de Magister, Université de Mohamed Boudiaf-Oran, 2010
- [6] :D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves (John Wiley & Sons, 1974).
- [7] : G. Kühn, Microporous Mesoporous Mater. 22, 515 (1998).
- [8] : W. Meise and F.E. Schwochow, in Mol. Sieves (American Chemical Society, 1973), pp. 169–178
- [9] :B. Lu, T. Tsuda, H. Sasaki, Y. Oumi, K. Itabashi, T. Teranishi, and T. Sano, Chem. Mater. 16, 286 (2004).
- [10]: H. Lechert, Microporous Mesoporous Mater. 22, 519 (1998).
- [11] : M.A. Cambor, L.A. Villaescusa, and M.J. Díaz-Cabañas, Top. Catal. 9, 59 (1999).
- [12]: S.I. Zones, S.-J. Hwang, S. Elomari, I. Ogino, M.E. Davis, and A.W. Burton, Comptes Rendus Chim. 8, 267 (2005)
- [13] : A. Corma, F. Rey, J. Rius, M.J. Sabater, and S. Valencia, Nature 431, 287 (2004).
- [14] : S.G. Fegan and B.M. Lowe, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 82, 785 (1986).
- [15] : R.M. Barrer, in Surf. Organomet. Chem. Mol. Approaches Surf. Catal., edited by J.-
- [16] : S. Mintova, N.H. Olson, and T. Bein, Angew. Chem. Int. Ed. 38, 3201 (1999).
- [17]: E.M. Flanigen and D.W. Breck, 137th Meeting of the ACS, Division of Inorganic Chemistry, Cleveland, OH, Abstracts p. 33 (1960).
- [18]: E.M. Flanigen and D.W. Breck, 137th Meeting of the ACS, Division of Inorganic Chemistry, Cleveland, OH, Paper No. 82, (1960).
- [19] :R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, and J. Chen, Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure, 1 edition (Wiley-Interscience, Singapore, 2007).
- [20]: X. Wenyang, L. Jianquan, L. Wenyuan, Z. Huiming, and L. Bingchang, Zeolites 9, 468 (1989).
- [21] : R. Althoff, K. Unger, and F. Schüth, Microporous Mater. 2, 563 (1994).
- [22] : J. Ciric, J. Colloid Interface Sci. 28, 315 (1968).

Liste des Références Bibliographique

- [23]: G.T. Kerr, *J. Phys. Chem.* 70, 1047 (1966).
- [24]: S.P. Zhdanov, in *Mol. Sieve Zeolites-I* (American Chemical Society, 1974), pp. 20–43.
- [25]: C.L. Angell and W.H. Flank, in *Mol. Sieves—II* (American Chemical Society, 1977), pp. 194–206.
- [26]: M.A. Nicolle, F. Di Renzo, F. Fajula, P. Espiau, and T. Des Courières, in *Proc. Ninth Int. Zeolite Conf.* (Butterworth-Heinemann, 1993), pp. 313–320.
- [27]: C.S. Cundy and P.A. Cox, *Microporous Mesoporous Mater.* 82, 1 (2005).
- [28]: G.T. Kerr, *J. Phys. Chem.* 70, 1047 (1966).
- [29]: Evaluation du pouvoir de captage de la Zéolithe (cas eau polluée) Etudiants Encadreur Remila Mehdi Mr.A.AKDIM Maouche Mehenna
- [30]: 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)
- [31]: Kim, W., Seung, H., Ahn, B.J.: Synthesis of Na-P1 zeolite from coal fly ash. *J. Indus. Eng. Chem.* 3(3), 185–190 (1997)
- [32]: Jha, Bhagwanjee, and Devendra Narain Singh. *Fly Ash Zeolites: Innovations, Applications, and Directions*. Vol. 78. Springer, 2016
- [33]: 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
- [34]: Zeolites. <http://www.encyclopedia.com>. Accessed 20 June 2012.
- [35]: Kolay, P.K., Singh, D.N.: Physical, chemical, mineralogical and thermal properties of cenospheres from a ash lagoon. *Cem. Conc. Res.* 31(4), 539–542 (2001)
- [36]: 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)
- [37]: Korkuna, O., Leboda, R., Skubiszewska, Z.J., Vrublevs'ka, T., Gun'ko, V.M., Ryczkowski, J.: Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite. *Micropor. Mesopor. Mater.* 87, 243–254 (2006)
- [38]: Jakubinek, M.B., Zhan, B.Z., White, M.A.: Temperature dependent thermal conductivity of powdered zeolite NaX. *Micropor. Mesopor. Mater.* 103, 108 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.01.040>
- [39]: Inada, M., Eguchi, Y., Enomoto, N., Hojo, J.: Synthesis of zeolite from coal fly ashes with different silica-alumina composition. *Fuel* 84, 299–304 (2005)
- [40]: Ueda, S., Murata, H., Koizumi, M., Nishimura, H.: Crystallization of mordenite from aqueous solutions. *Am. Miner.* 65, 1012–1019 (1980)
- [41]: Wang, H., Pinnavaia, J.: MFI zeolite with small and uniform intracrystal mesopores. *Angewandte. Chemie. Inter. (Ed)* 45, 7603–7606 (2006)

Liste des Références Bibliographique

- [42]: Park, M., Choi, C.L., Lim, W.T., Kim, M.C., Choi, J., Heo, N.H.: Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials I; Zeolite formation in alkaline molten-salt system. *Micropor Mesopor Mater* 37, 81–89 (2000)
- [43]: Tanaka, H., Fujii, A.: Effect of stirring on the dissolution of coal fly ash and synthesis of pure-form Na-A and -X zeolites by two-step process. *Adv. Powder Technol.* 20, 473–479 (2009)
- [44]: Scott, J., Guang, D., Naeramitmarnasuk, 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)
- [45]: Chung, S.H., Kim, S.S., Nam, Y.M., Kim, S.M., Lee, B.J.: Synthesis and application of fly ash derived zeolites for pyrolysis of polyolefins. *J. Indus. Eng. Chem.* 9(2), 181–187 (2003)
- [46]: Majchrzak, K.I., Nowak, W.: Application of model-free kinetics to the study of dehydration of fly ash-based zeolites. *Thermochim. Acta* 413, 23–29 (2004)
- [47]: Querol, X., Moreno, N., Uman, J.C., Juan, R., Hernandez, S., Fernandez, P.C., Ayora, C., Janssen, M., Garcia, J.M.J., Linares, S.A., Cazorla, A.D.: Application of zeolitic material synthesized from fly ash to the decontamination of waste water and flue gas. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 292–298 (2002)
- [48]: Ma, W., Brown, P.W., Komarneni, S.: Characterization and cation exchange properties of zeolites synthesized from fly ashes. *J. Mater. Res.* 13(1), 3–7 (1998)
- [49]: Jovanovic, V., Dondur, V., Damjonovic, L., Zakrzewska, J., Tomasevic, C.M.: Improved materials for environmental application: surfactant-modified zeolites. *Mater. Sci. Forum* 518, 223–228 (2006)
- [50]: Fukui, K., Nishimoto, T., Takiguchi, M., Yoshida, H.: Effects of NaOH concentration on zeolite synthesis from fly ash with a hydrothermal treatment method. *KONA* 24, 183–191 (2006)
- [51]: 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)
- [52]: Sulaiman, S.K.: Preparation of synthetic zeolites from coal fly ash. *Solid. State. Sci. Technol.* 16(1), 107–113 (2008)
- [53]: Wang, H., Pinnavaia, J.: MFI zeolite with small and uniform intracrystal mesopores. *Angewandte. Chemie. Inter. (Ed)* 45, 7603–7606 (2006)
- [54]: K.Sivakumar, A.Kathirvel, A.Lalitha, *Tetrahedron.Lett.*51 (2010)3018.
- [55]: S.U.Bhat.R.A.Naikoo, M.A.Mir, R.Tomar, *Int.J Curr.Pharm.RES.*8 (2016)36.
- [56]: X. Zou, *Appl. A. Catal. A .Gen.* 451 (2013) 12.
- [57]: D.Sharma, B.Narasimhan, P.Kumar, V.Judge, R.Narang, E.Clercq, J.Balzarini, *Eur .J.Med .Chem* .44(2009)2347
- [58]: S.Kumar, J.Boehm, J.C.Lee, *Nat .Rev .Drug Disc.*2 (2003)717
- [59]: S.Laufer, P.Koch, *Org.Biomol.V.Chem.*6 (2008)437

Liste des Références Bibliographique

- [60] : 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.
- [61]: K .W.Bmadh, R.A. Bideaux, E Anthony-Morton B.G.Nichols, “The handbook of mineralogy: mineralogical society of America”, Cambri, (2000).
- [62]: B. Mutaftschiev dans: « The Atomic Nature of Crystal Growth », Materials Science, Springer, Berlin, 2001.
- [63]: J. L .Guth, H .Kessler. dans “Catalysis and Zeolites ”,J . Weitkamp , L . Puppe (Eds), Springer, Berlin, 1999, 1.
- [64]: P.R.H.P, Rao. K.Ueyama, M.Matsukata, *Appl.catal.A: General*, 166(1998)
- [65]: 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.
- [66]: E.M.Flanigen, R.L.Patton, Application: U.S.Pat.4073865. (1978).
- [67]: R.M.Barrer, *Zeolites*.1 (1981)130.
- [68]: 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
- [69]:J.Bronic, B. Subotica, I.Smit, Lj.A.Despotovic, *stud.Surf.sci .Catal.P.J.Grober, W.J.Mortier, E.F.Vansant, G.Schultz-Eklhoff, Amsterdam*.37 (1988)107.
- [70]: Kerr G. T, *J.Phys .Chem*, 70 (1996) 1047.
- [71]: Kim, G. J. et Ahn, W. S., *Zeolites*, 11 (1991) 745.
- [72]: Gora L., Thompson R .W. *Zeolites*, 15 (1995) 526
- [73] : Schmidt W., “Handbook of Porous solids”, Ed. Schüth F., Sing K. S. W., Weitkamp J., Wiley-Vch, Weinheim, (2002) Vol. Ii, 1087.
- [74]: Francis R. J. O’hare D. J, *Chem. So. Dalton, Trans*. 19 (1998) 313.
- [75]: Meier, W. M. *Molecular Sieves, Soc. Chem. Ind. London*, P. 10, (1968)
- [76]: 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.
- [77]: H. Van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen (Eds), Elsevier, 2001.
- [78]: C.Mercilly, *J. Catal*216 (2003) 47.
- [79]: V. J. Inglezakis and S. G. Pouloupoulos, “Adsorption, Ion Exchange and Catalysis”, Elsevier, (2007).

Liste des Références Bibliographique

- [80] : M. Guisnet, M. Rumeau, B. Tyburce, Journ. Chem. Phys., 83, (4) (1986) 255.
- [81]: V.J.Inglezakis, S, G Pouloupos, Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications “, 1st eds, Elsevier, (2006).
- [82]: W.Schmidt, Handbook of porous solids. F.Schuth, K.S.W.Sing, J.Wetkamp, Wiley – vch, Weinheim, vol II, (2002)1087.
- [83]: O.Talu, J Li, R, Kumar, P.M. Matthias, Gas purification and separation, 10(1996)149
- [84]: A.Stankiewicz, Chem.Eng.Process.42 (2003)137.
- [85]: M.A.Zanjanchi, S.Sohrabzhad, Sens.Actuators.B.105 (2005)502
- [86]: S.Mitchelle, J.Perez-ramirez, Catal.Today .168(2011)28.
- [87]: P.G.Fiferi, C.Pasquali, M.G.TOCCO.I.M.Domini-pellerano, Technol.Alimen.3(1999)4
- [88] : Mémoire de Master Génie Civil & Hydraulique Présenté par : LACHTER Boutheyna KHAN Mohamed Salah, Thème Kaolin DD3 de Djebel Debagh Guelma : Caractérisation et utilisation dans la l’élaboration d’un ciment composé. Septembre 2020.
- [89] : <https://new.societechimiquedefrance.fr/adherer-a-la-scf/>

Annexe

Annexe

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

Matière	Oxyde (%)						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Cendres volantes							
Mullite	52,1	32.1	5.5	2.1	0.75	1.9	1.3
	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

Matières premières	Pourcentages massiques (Wt%) des oxydes										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	PF*
Kaolin	53,14	27,72	2,63	0,75	0,40	3,77	0,20	0,36	0,17	0,88	9,88

Annexe

Zéolithe X	Calcul de cristallinité	Taux de cristallinité
De produits purs	/	100
De kaolin pur	$(880+880+890) / (2550+1450+1500) \times 100$	48,18
De kaolin naturel	$(750+760+740) / (2550+1450+1500) \times 100$	40,90
	$(690+700+740) / (2550+1450+1500) \times 100$	38,72