

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BENYAHIA JIJEL

Faculté des sciences et de la technologie

Département de **Génie des procédés**

N° :/2022

MEMOIRE DE MASTER

DOMAINE: Sciences et Technologies

FILIERE: Génie des Procédés

SPECIALITE: Génie des Procédés des Matériaux

Thème

Synthèse et caractérisation de la zéolithe A de type LTA

Présenté Par : Lalili Yasmina

Encadré Par : Dr S. Sferdjellah

Roula Khaled

Pr N. Bounar

Date de soutenance: 14/07/2022

Jury de Soutenance

Président : A. Saoudel

MCA

Univ MSB Jijel

Encadrant : S. Sferdjellah

MCB

Univ MSB Jijel

Co-encadrant : N. Bounar

Professeur

Univ MSB Jijel

Examineur : Y. Boudjadja

MCA

Univ MSB Jijel

Promotion :2021 /2022

Remerciement

*Dieu merci de nous avoir guidé sur le chemin du savoir
aider à faire ce travail.*

*Nous sommes reconnaissants envers les personnes de près
et de loin qui nous ont aidé à faire ce travail et nous as
facilité les difficultés que nous avant rencontrée, et
spécialement l'encadrant « **Dr Sferdjallah sabrina** » et le
co-encadrant « **Pr Bounar Nedjemeddine** » qui sont été
généreuses prévenantes et qui sont été notre guide, pour
terminer notre mémoire, sans oublier doctorante « **Melit
Fatima** » qui nous as aidée.*

*Nous remercions aux membres de jury « **Dr Saoudeh
Abdelmalek** » et « **Dr Boudjadja Yazid** » qui ont accepté de
juger ce travail.*

*Toute en remerciant tous les professeurs qui nous en
enseigner, et tout personnes dans cette université, et tous
les collègues.*

Merci

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À mes chers parents, l'exemple de l'affection et de la tendresse qui m'ont toujours encouragé et souhaité la réussite dans la vie, et qui m'ont entouré de soin et de protections.

À mon frère et mes sœurs : Abdelaziz , Soumia , Nina.

À mon cher cousin : Tahar.

À toutes les personnes qui m'aime et qui m'ont aidé à arriver à ce point.

Yasmina

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Ma mère, la personne qui m'a le plus encouragé à faire ce fructueux parcours qui s'achève aujourd'hui.

Mon père qui n'a cessé de m'encourager et de me remonter le moral durant mes moments de faiblesse et de stress me disant « courage mon grand tu y arriveras, j'ai confiance en toi ! ».

A mes sœurs Zineb et Iman, celles qui m'ont énormément soutenues et qui comptent beaucoup pour moi.

A toi cher petit frère Walid.

A Toute ma famille.

A tous mes amis.

Khaled

Sommaire

Remerciement**Dédicace****Sommaire****Liste des Figures****Liste des Tableaux****Liste des Abréviations****Introduction générale 1****Chapitre I: Les zéolites..... 4**

I.1. Introduction.....	5
I.2. Qu'est-ce qu'une zéolithe?	5
I.3. Historique.....	6
I.4. Les types des zéolithes	9
II.4.1. Zéolithe naturelle.....	9
II.4.2. Zéolithe synthétique	9
I.5. La composition des zéolithes	10
I.6. Structure des zéolithes	11
I.6.1. Unité de construction primaire (PBU)	11
I.6.2. Unité de construction secondaire (SBU).....	11
I.7. Nomenclature des zéolithes.....	13
I. 8. La Zéolithe A de type LTA	14
I.8.1. Description	14
I.8.2. Structure et composition chimique de la zéolithe A	15
I.9. Synthèse des zéolithes	15
I.10. Mécanisme de formation	16
I.10.1. Nucléation	16
I.10.2. Croissance des cristaux.....	16
I.11. Les paramètres influençant sur la synthèse des zéolithes	16
I.11.1. Effet de la température sur la cristallisation des zéolithes.....	16
I.11.2. Effet de l'ajout de germes sur la cristallisation des zéolithes.....	17

I.11.3. L'influence de pH.....	17
I.11.4. Les agents structurants.....	17
I.11.5. Durée de synthèse	17
I.11.6. La nature des réactifs et la composition du mélange	18
I.11.7. Mode de préparation du mélange de synthèse	18
I.12. Les applications des zéolithes	18
I.12.1. L'échange ionique	18
I.12.2. Adsorption, tamis moléculaire.....	19
I.12.3. La séparation.....	20
I.12.4. La catalyse	20
I.13. Nouvelles applications	21
I.13.1. Stockage d'énergie	21
I.13.2. Biologique.....	22
I.13.3. En agriculture.....	22
I.14. Le marché des zéolithes.....	22

Chapitre II : Protocole expérimental et technique de caractérisation24

II.1. Introduction	25
II.2. Le protocole expérimental	25
II.2.1. Méthode de synthèse	25
II.2.2. Réactifs	25
II.3. Synthèse.....	26
II.3.1. Calcul de masse	27
II.4. Calcination des échantillons	28
II.5. Les techniques de caractérisation	31
II.5.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	31
II.5.2. Analyse spectroscopique par infrarouge (FT-IR).....	33
II.5.3. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	34

Chapitre III : Résultats et discussion36

III.1. Introduction.....	37
--------------------------	----

III.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	37
III.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FT-IR)	42
III.4. Caractérisation par Analyse Thermogravimétrie (ATG)	45
III.5. Conclusion	46
Conclusion générale	47
Références bibliographiques	49
Annex	54

Liste des figures

N°	Titre de figure	Page
Figure I.1 :	Représentation des zéolithes	6
Figure I.2:	Zéolithe naturelle.....	9
Figure I.3 :	Zéolithe synthétique	10
Figure I.4:	Représentation schématique des unités de construction primaires, des zéolithes.....	11
Figure I.5:	Représentation schématique des unités de construction primaires et secondaire	12
Figure I.6:	Représentation schématique des différentes unités structurales constituant les zéolithes.....	12
Figure I.7:	Représentation de la cage sodalite	14
Figure I.8:	Représentation de la structure cristalline de la zéolite A type LTA.....	15
Figure I.9:	Estimation régionale de la consommation annuelle de zéolithe (NA : Amérique du Nord, WE : Europe de l'Ouest, EE : Europe de l'Est, J : Japon).....	23
Figure II.1 :	Filtration sur vide.....	28
La figure II.2 :	profil de température suivit pour la calcination.....	28
Figure II.3 :	Le four Naberthem.....	29
Figure II.4 :	Produit fini	29
Figure II.5:	Organigramme de synthèse A de la zéolithe de type A.	30
Figure II.6 :	Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl).	32
Figure II.7 :	Schéma d'indiffi-actomètre de poiidre (géométrie Bi-agg-Brentano) ...	32
Figure II.8 :	Diffractomètre de type D8 Advance Bruker	33
Figure II.9:	Spectrophotomètre infrarouge BRUKER- INVENIO-R	34
Figure II.10:	Analyseur thermique TGA/DSC.	35
Figure III.1:	Diffractogramme de rayons X des échantillons 1 et 2	38
Figure III.2 :	Diffractogramme de rayons X dès les échantillons 3 et 4.....	39
Figure III.3:	Spectre infrarouge de l'échantillon 2.....	43
Figure III.4 :	Spectre infrarouge de l'échantillon 3.....	44
Figure III.5 :	Courbe ATG de la zéolithe A synthétisée	45

Liste des tableaux

N°	Titre de tableau	Page
Tableau I.1:	Quelques zéolithes naturelles les plus connues avec leurs années de découverte	7
Tableau I.2 :	Histoire de quelques zéolithes synthétiques et quelques applications.....	8
Tableau I.3 :	Origine de quelques codes structuraux de zéolithes	13
Tableau I.4:	Présente les principales applications des zéolithes dans le domaine de l'échange cationique	19
Tableau I.5:	Procédés de l'industrie du pétrole lors du raffinage utilisant des zéolithes	21
Tableau II.1:	Réactifs utilisés	26
Tableau II.2:	Calcul de masse	27
Tableau II.3:	Les différentes synthèses réalisées	27
Tableau III.1:	Identification des pics les plus intenses, éch 1.....	38
Tableau III.2:	Identification des pics les plus intenses, éch 2.....	39
Tableau III.3:	Identification des pics les plus intenses, éch 3.....	40
Tableau III.4:	Identification des pics les plus intenses, éch 4.....	40
Tableau III.5:	Paramètres de la maille originale	41
Tableau III.6:	Résultats d'affinement des paramètres de maille de l'échantillon 1	41
Tableau III.7:	Résultats d'affinement des paramètres de maille de l'échantillon 2	41
Tableau III.8:	Résultats d'affinement des paramètres de maille de l'échantillon 3	41
Tableau III.9:	Résultats d'affinement des paramètres de maille de l'échantillon 4	42
Tableau III.10:	Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques de la zéolithe A synthétisée	44

Liste des abréviations

Liste des abréviations

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LTAN	Linde Type A
FAU	Faujasite
PBU	Primary Building Units
SBU	Secondary Building Units
IZA	Association International Des Zéolithes
SOD	Sodalite
D6R	Doubles Cycles à 6 Tétraèdres
D4R	Doubles Cycles à 4 Tétraèdres
DRX	Diffraction des Rayons X
FITR	Spectroscopique par Infrarouge
ATG	Analyse Thermogravimétrie
PDF2	Powder Diffraction File

***Introduction
générale***

Introduction générale

Les zéolithes sont des cristaux microscopiques marqués par une extrême porosité, Composées principalement de silicium et d'aluminium. Ce sont des matériaux inorganiques constitués de cavités et de pores capables de séparer entre des espèces ayant un diamètre inférieur de 20 Å grâce à la sélectivité de forme de leurs pores. Leur structure est un arrangement tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 liés entre eux par les atomes d'oxygène. [1]

L'application sans cesse croissante des zéolithes est due à leurs propriétés physicochimiques intrinsèques: une structure poreuse, régulière, générant un grand volume libre, une surface spécifique importante, des propriétés acides intéressantes à l'origine de leur activité catalytique, une sélectivité énergétique et dimensionnelle, conduisant à un phénomène de tamisage, d'où l'appellation de tamis moléculaires qui leur est généralement attribuée.

Les zéolithes sont largement employées comme catalyseurs dans l'industrie du pétrole, adoucisseurs d'eau dans le domaine de la détergence, tamis moléculaires dans la purification et la séparation des gaz, sans oublier leurs applications en échange ionique, dans les traitements anti-pollution et dans l'industrie agro-alimentaire.

Elles sont obtenues par cristallisation hydrothermale à partir de gels amorphes à base d'aluminium, de silicium et d'agent dirigeant de structure à des températures allant de 80 à 200°C et sous pression autogène. La nature de la zéolithe qui cristallise dépend des paramètres de synthèse, tels que la composition chimique du gel, la méthode de préparation, la température, la durée de chauffage, etc... [2]

Dans de ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés à la synthèse et la caractérisation de la zéolithe A de type LTA (c'est une zéolithe à petits pores). Elle est largement utilisée dans le domaine de la détergence comme additif dans les lessives pour l'adoucissement de l'eau, et la déshydratation et la purification de gaz et de liquide.

Ce mémoire est organisé en trois chapitres auxquels viennent s'ajouter une introduction générale et une conclusion :

Le chapitre 1: présente une étude bibliographique, qui décrit les notions générales sur les zéolithes en général et sur la zéolithe A de type LTA en particulier. La synthèse des zéolithes, les paramètres pouvant influencer leur synthèse, ainsi que les différents domaines d'utilisation des zéolithes.

Le chapitre 2: est consacré à la présentation du protocole expérimental de synthèse de la zéolithe que nous avons réalisé ainsi que la description des méthodes de caractérisation que nous avons utilisée pour caractériser nos échantillons tels que : la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier et l'analyse

thermogravimétrique. Nous avons décrit l'appareillage, et son principe de fonctionnement.

Le chapitre 3: Le dernier chapitre est consacré à la présentation des résultats des caractérisations obtenues, les diffractogrammes de rayons X et les différents spectres des échantillons analysés par spectroscopie infrarouge ainsi que les résultats de l'analyse thermogravimétrique.

Chapitre I

Les zéolithes

I.1. Introduction :

Les zéolithes sont des matériaux microporeux, selon la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) qui classe les matériaux poreux en trois catégories, en fonction de la taille de leurs pores :

- ✓ Microporeux ayant des pores de diamètre est inférieur à 2 nm,
- ✓ Méso poreux ayant des pores de diamètre est compris entre 2 et 50 nm,
- ✓ Macroporeux ayant des pores de diamètre est supérieur à 50 nm.

Les matériaux micro- et méso poreux sont regroupés au sein d'une même famille, celle des nano poreux (<50 nm).

Nous allons présenter dans cette partie les zéolithes, et particulièrement la zéolithe A de type LTA, leurs structures, leurs applications.

I.2. Qu'est-ce qu'une zéolithe ?

Les zéolithes sont constituées d'aluminosilicates (hydratée). Il en existe plusieurs centaines aujourd'hui répertoriées. On compte aujourd'hui environ 40 zéolithes naturelles (figure I.1), et plus de 170 dérivés synthétiques [3]. Parmi les plus utilisées, la zéolithe clinoptilolite, la mordénite et la chabazite sont en bonne place.

On trouve de grands gisements de zéolithes à travers le monde, exploités aujourd'hui pour leurs propriétés intéressantes dans l'industrie, dans l'environnement et dans la médecine.

Leur porosité renferme à l'état naturel des cations et de l'eau. Cette structure permet, de procéder à des échanges ioniques avec son environnement. Cela dépend notamment des contraintes chimiques qui lui sont appliquées. Par exemple, une zéolithe peut échanger des ions positifs de sodium ou de potassium par des ions positifs de calcium ou de magnésium. Ces échanges peuvent prendre de nombreuses formes, y compris l'extraction d'oxygène.

Sa structure poreuse joue un rôle de tamis moléculaire: elle peut absorber puis retenir des molécules de tailles diverses.



Figure I.1 : Representation des zéolithes Natrolite , gomardite . [4]

I.3. Historique

L'identification de la zéolithe en tant que minéral remonte à 1756, lorsque le minéralogiste suédois Alex Fredrik Cronstedt (qui a découvert aussi le Nickel) a collecté des cristaux dans une mine de cuivre en Suède, Il est à l'origine de l'appellation «zéolithe ».

Ce nom provient des mots grecs Zeo ou Zein « bouillir » et lithos « pierre » qui signifie « pierre qui bout ». Ce matériau a la capacité de conserver les molécules d'eau, bien au-delà de la température d'ébullition, quand les molécules d'eau sont libérées sous l'effet du chauffage, le cristal donne l'impression d'être en ébullition. Ce minerai fut appelé par la suite « Stilbite » et il représenta la première zéolithe connue au monde. [5]

Depuis la découverte de la première zéolithe naturelle tant d'autres ont été découverts tel que le présente le tableau (I.1) :

Tableau I.1: Quelques zéolithes naturelles les plus connues avec leurs années de découverte. [6]

Zéolithe naturelle	Année de découverte
Stilbite	1756
Natrolite	1758
Chabazite	1772
Analcine	1784
Heulandite	1801
Phillipsite	1824
Faujasite	1842
Mordenite	1864
Clinoptilolite	1890
Erionite	1890
Ferrierite	1918

Les zéolithes naturelles sont rares et sont généralement contaminées à divers degrés par d'autres minéraux métalliques. Pour cette raison, leur utilisation dans l'industrie est très limitée, car l'uniformité et la pureté sont essentielles d'où l'intérêt des zéolithes synthétiques, celle-ci présentent l'avantage d'être pures et de structure uniforme. [7]

En 1948 R.M.Barrer a trouvé une méthode simple pour la préparation de zéolithes avec une grande capacité d'adsorption Cette méthode reposait sur l'utilisation de gels d'aluminosilicate alcalins et de basse température de cristallisation (80-150°C) [8], à partir de là, la synthèse de zéolithe c'est développée, différentes zéolithes ont été synthétisées avec des structures bien définies.

Le tableau (I.2) regroupe les principaux événements qui ont jalonné l'histoire de quelques zéolithes synthétiques les plus connues et quelques applications.

Tableau I.2 : Histoire de quelques zéolithes synthétiques et quelques applications. [9]

Histoire et synthétiques et quelques applications		
1948	Synthèses de la mordénite et de la chabazite	R.M.Barrer
1949	Synthèses de zéolithes A et X	Union Carbide
1954	Application des zéolithes pour le séchage des gaz	Union Carbide
1959	Application des zéolithes à la séparation de la paraffine	Union Carbide
1959	Application de la clinoptololite pour l'échange de cations	Ames
1961	Cation organique comme modèle	Barrer and Danny
1962	Zéolithe comme catalyseurs de FCC	Mobil Oil
1967	Synthèses de zéolithe Beta et ZSM-5	Mobil Oil
1974	La zéolithe comme agent de détergence	Henkel
1978	Synthèse du silicate	Union Carbide
1982	Tamis moléculaire à base d'aluminophosphate	Union Carbide
1983	Incorporation de titane dans le TS-1	Eniricerche
1992	Silicate mésoporeux modélisé par des micelles	Mobil
1994	Mésoporouxoxides élaborés à partir de micelles	G.D.Stucky
1999	Mésopores carbones par silicareplica	R.Ryoo
1999	Réseaux métallo-organiques microporeux	Yaghi and O'Keeffe

I.4. Les types de zéolithes

Les zéolithes sont naturelles ou synthétiques, à ce jour, plus de 170 types de zéolithes ont été synthétisées et 55 zéolithes naturelles sont connues. [3]

II.4.1. Zéolithe naturelle

Les zéolithes naturelles (figure I.2) se forment sur des terrains où les roches et les cendres volcaniques ont réagi avec les eaux souterraines alcalines et aussi dans les couches de dépôts organiques des bassins superficiels [10]. Généralement cette réaction a duré de 50 ans à 50.000 ans et une température favorable entre 27 °C et 55 °C avec un pH entre 9 et 10 [11]. Parmi les zéolithes naturelles, une petite dizaine existe dans des gisements suffisamment importants pour être exploités à grande échelle dans des carrières. Les zéolithes naturelles contiennent généralement des impuretés : quartz, minéraux métalliques... (Impuretés variables d'un gisement à l'autre), qui affectent leurs propriétés physico-chimiques. C'est pourquoi, les zéolithes naturelles sont exclues de nombreuses applications industrielles. [10]



Figure I.2: Zéolithe naturelle. [4]

II.4.2. Zéolithe synthétique

Les zéolithes de synthèse ont remplacé progressivement les zéolithes naturelles, Depuis les années 1980. Ces zéolithes se trouvent principalement sous forme de poudre (figure I.3) ou de grains mais d'autres mises en forme sont en cours de développement pour diminuer la perte de charge, augmenter la surface spécifique et développer les réseaux macroporeux : les fibres, les monolithes, mousses [12]. Les zéolithes synthétiques présentent l'avantage d'être très pures et de structure uniforme par rapport à leurs analogues naturels. Le processus de synthèse des zéolithes, appelé encore zéolithisation, correspond à la transformation d'un mélange de composés aluminiques

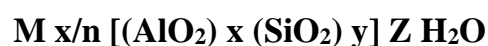
et siliciques, de cations de métaux alcalins, éventuellement de molécules organiques et d'eau en un aluminosilicate cristallin microporeux, via une solution alcaline saturée. [10]



Figure I.3 : Zéolithe synthétique. [13]

I.5. La composition des zéolithes

La composition des différentes zéolithes est proche de celle des argiles, leur formule générale est : [14]



Où :

- ❖ M : représente un cation échangeable de valence n.
- ❖ X : représente le nombre d'atome d'aluminium.
- ❖ Y : représente le nombre d'atomes de silicium ($y/x \geq 1$).
- ❖ Z : représente de molécules d'eau par maille.

Le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est l'une des variables qui détermine le degré de polymérisation des espèces aluminosiliciques. Il intervient à la fois dans la composition de la charpente, dans la structure de la zéolithe et dans sa cinétique de cristallisation.

Le changement de rapport Si/Al de la zéolithe change aussi la teneur en cations, moins il y a d'aluminium, moins il y a de cations échangeables. Les zéolithes les plus riches en silice sont de nature hydrophobe et manifestent une affinité pour l'hydrocarbure. [15]

I.6. Structure des zéolithes

La structure des cristaux de la zéolithe est constituée d'un assemblage de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 reliés les uns aux autres par la mise en commun d'un atome d'oxygène.

Structurellement les zéolithes sont formées par des unités de construction primaire et secondaire (primary and secondary building units PBU/SBU). [16]

I.6.1. Unité de construction primaire (PBU)

Les unités de construction primaire sont tout simplement des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 (figure I.4), les atomes Si ou Al se trouvent au centre des tétraèdres avec 4 atomes d'oxygène liés en covalence.

L'enchaînement de ces tétraèdres dans l'espace forme des petites et grandes cavités reliées entre elles par des canaux plus étroits appelés fenêtres ou pores.

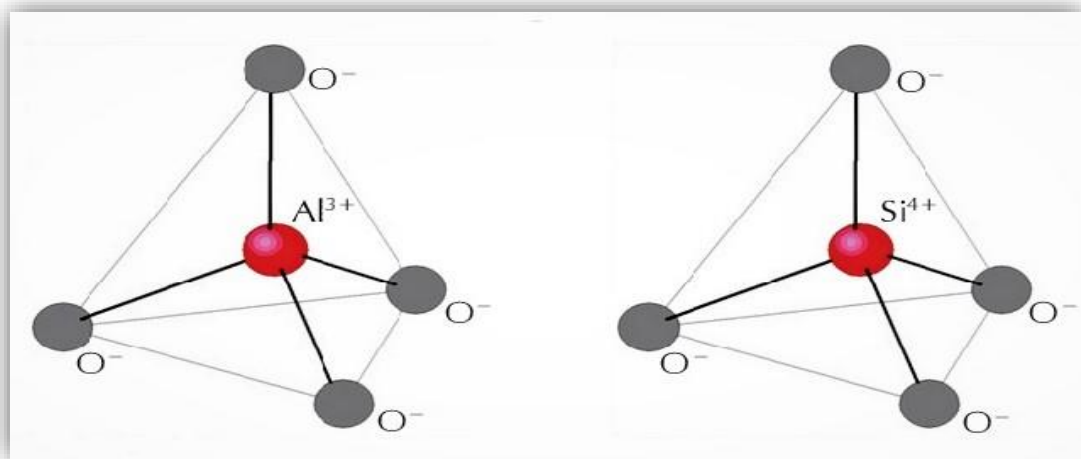


Figure I.4: Représentation schématique des unités de construction primaires, des zéolithes. [1]

I.6.2. Unité de construction secondaire (SBU)

A partir des les unités primaires, plusieurs unités secondaires de construction peuvent être formées par la construction covalente d'atome d'oxygène, ce qui s'appelle un pont d'oxygène la figure (I.5) représente les SBU qui sont caractérisées par une forme géométrique simple et la structure des zéolithes est finalement constituée par l'assemblage de ces SBU.

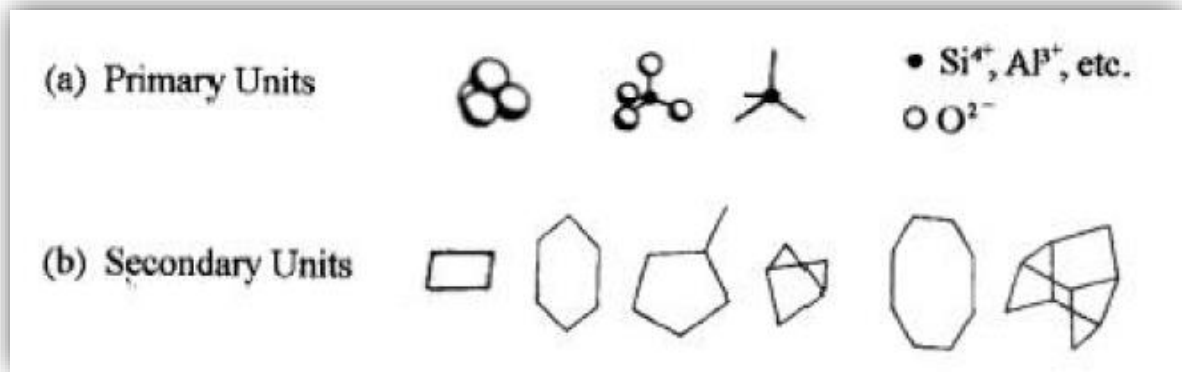


Figure I.5 : Représentation schématique des unités de construction primaires et secondaire. [16]

Un tel arrangement atomique induit la présence de deux types d'espaces dans la structure, les pores et les canaux, dont le diamètre qui est légèrement supérieure pour les premiers par rapport aux seconds.

La figure (I.6) présente schématiquement comment peut être constituée la zéolithe à partir de ces unités de constructions.

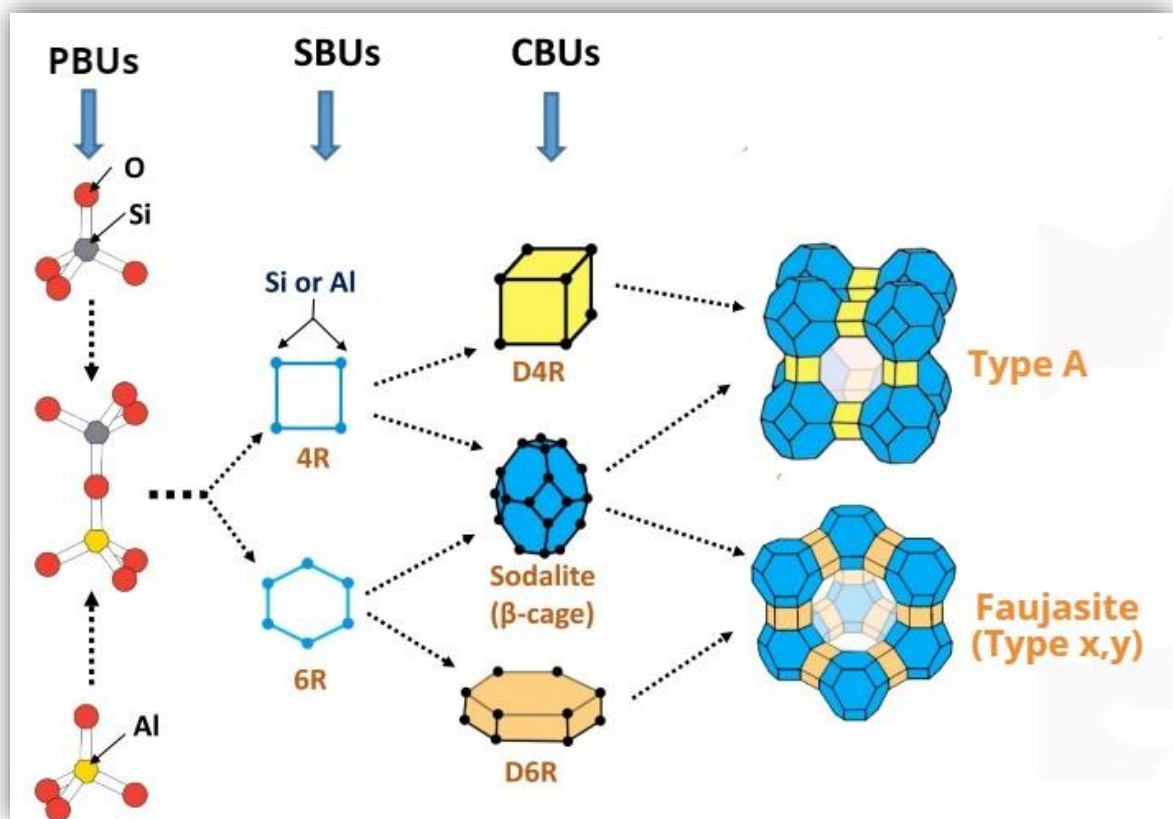


Figure I.6 : Représentation schématique des différentes unités structurales constituant les zéolithes. [17]

I.7. Nomenclature des zéolites

Pour désigner les structures des zéolites, le comité de l'International Zéolithe Association (IZA) a défini un code composé de trois lettres majuscules. Par exemple, la FAU correspond à la structure Faujasite à laquelle appartiennent les zéolites X et Y bien connues le tableau (I.3) représente quelques codes structuraux de zéolites. La sixième édition de l'Atlas de l'IZA récemment publié décrit plus 170 structures de zéolithe, Des mises à jour régulières peuvent être trouvées sur le site web de l'IZA.

Tableau I.3 : Origine de quelques codes structuraux de zéolites. [18]

Code structural	Abréviation	Nom complet	Type
BEA	BEA	Beta	Synthétique
EMT	ECM -(Two)	Elf Mulhouse chimie - Two	Synthétique
EUO	EU – (One)	Edinburgh university – one	Synthétique
FAU	FAU	Faujasite	Naturel
IFR	ITQ-4 (Four)	Institution of TechnologiaQuimica Valencia – four	Synthétique
LTA	Linde Type A	Zeolite A (LindeDivision. Union Carbide)	Synthétique
MEL	ZSM-11 (Eleven)	ZeoliteSocony Mobil – Eleven	Synthétique
MFI	ZSM-5 (Five)	ZeoliteSocony Mobil- Five	Synthétique
MOR	MOR	Mordénite	Naturel
STF	SSZ-35 (Tirthy – five)	Standard OilSyntheticZeoliteThirty- Five	Synthétique
SOD	SOD	Sodalite	Synthétique

I. 8. La Zéolithe A de type LTA

I.8.1. Description

La zéolithe A de type LTA (LTA : Linde Type A) a été produite pour la première fois par Milton et Collen 1954 (Union Carbide Corporation de la Division Linde). Le type structural LTA a été obtenue par Reed et Coll en 1956. [19]

La zéolithe A qui n'a pas d'équivalent naturel a une structure cristalline formée d'une charpente aluminosilicate anionique, neutralisée par des cations alcalins ou alcalino-terreux. Différentes zéolithes de structure LTA ont été synthétisées à partir de gels, impliquant principalement des cations monovalents (Na^+ , K^+ , Ag^+ , ...), divalents (Ca^{+2}) ou même plusieurs cations (Ca^{+2} , Na^+) [20] par exemple pour différents rapports Si/Al. Les zéolithes A de type LTA ont été synthétisées également à partir de solutions aqueuses homogènes d'aluminosilicate de sodium.

Les zéolithes A sont formées par l'empilement, par le biais des faces carrées, de deux types de polyèdres, à savoir les prismes à base carrée (doubles cycles à 4 tétraèdres) et les cuboctaèdres. La structure de ce type de zéolithe est basée sur la même cage (la figure I.7) élémentaire que celle des zéolithes de type X et Y qu'on appelle cage sodalite, constituée de polyèdres comportant huit faces hexagonales et six faces carrées chaque point du cristal représente un atome Si ou Al et chaque liaison représente la présence d'un atome d'oxygène. [21]

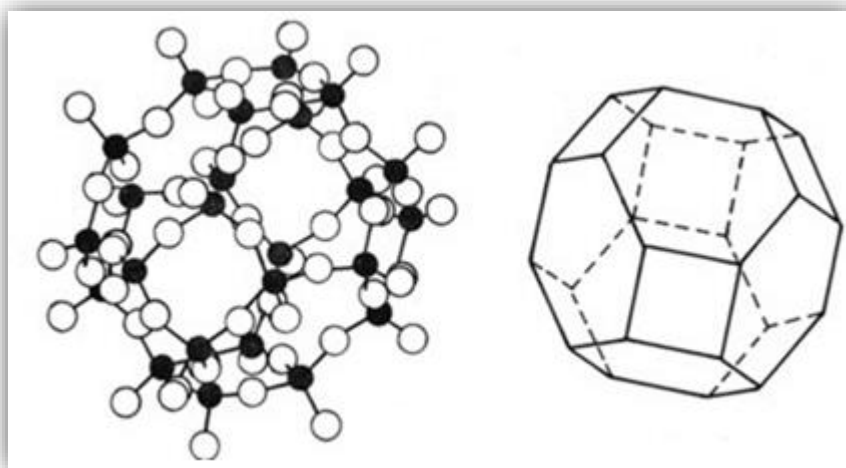


Figure I.7 : Représentation de la cage sodalite. [22]

Les cages élémentaires ainsi définies sont organisées selon une structure cubique. Ces cages élémentaires sont basées de construction des structures de types des zéolithes telles que les structures de la zéolithe A (LTA) et de la faujasite (FAU).

Elles ne diffèrent que par des unités de construction secondaire (SBU: Secondary Building Units) du type doubles cycles à 4 tétraèdres (D4R) ou doubles cycles à 6 tétraèdres (D6R). [23]

I.8.2. Structure et composition chimique de la zéolithe A

La structure de la zéolithe A est formée par la disposition des cages de sodalite, chaque cage sodalite (cuboctaèdre) est reliée à six autres par des prismes à base carrée.

Une telle disposition conduit à une structure cubique ou apparaissent deux types de cavités représentés dans la figure (I.8). Les grandes cavités formées ont un diamètre de 11 Å, et communiquent entre elles par des ouvertures octogonales (canaux) de 4 Å de diamètre. Les petites cavités d'un diamètre de 6,5 Å communiquent avec les grandes par des ouvertures hexagonales de 2,5 Å. [22]

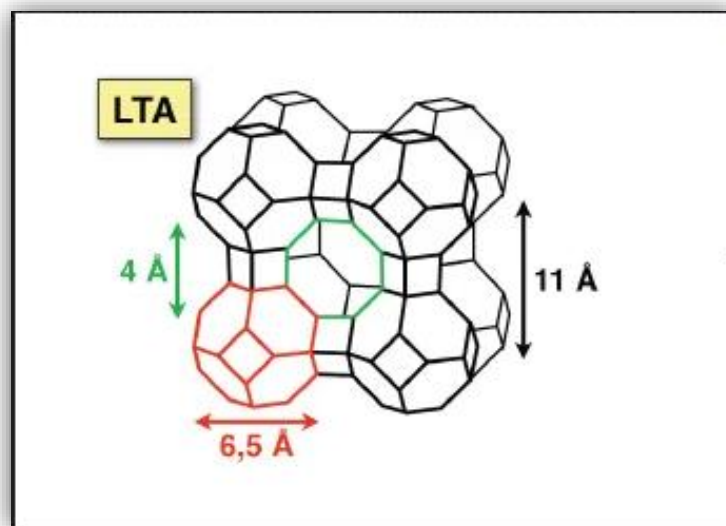
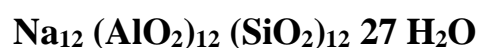


Figure I.8 : Représentation de la structure cristalline de la zéolithe A type LTA. [24]

La formule chimique d'une pseudo-maille totalement hydratée est:



Pour la zéolithe A, le rapport Si/Al est proche de 1. Ainsi la charge globale du cube est de 12, et peut recevoir jusqu'à 12 cations compensateurs monovalents. La position de ces cations dépend de leur nature, mais les sites sont en général placés au voisinage des fenêtres d'accès rétrécissant ainsi l'ouverture. [18]

I.9. Synthèse des zéolites

Les zéolites cristallisent souvent sous conditions hydrothermales, à une température inférieure à 200°C pendant une durée allant de quelques heures à plusieurs jours. Le mélange réactionnel appelé hydrogel ou gel, doit contenir:

- ❖ Les réactifs, sources des éléments (Si, Al...) formant la charpente zéolitique.
- ❖ Un agent structurant qui peut être un cation alcalin ou alcalino-terreux entourée de sa sphère d'hydratation (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ...), un cation ou une molécule organique (cations alkyl ou Aryl-ammonium, amines, alcools...).
- ❖ Un agent minéralisant (ions OH^- ou F^-).
- ❖ Un solvant (le plus souvent l'eau).

La première étape est la préparation du mélange réactionnel qui est effectuée à basse température ($< 60^\circ\text{C}$). Les différents ingrédients sont mélangés et on obtient le "gel de synthèse". On obtient un gel parce qu'on travaille à hautes concentrations de réactifs, nécessaires pour avoir une productivité de synthèse. A l'intérieur du gel, les monomères d'Al et de Si sont en équilibre avec les unités aluminosilicates qui sont condensées. Dans une deuxième étape, le mélange de synthèse est porté à la température de cristallisation, qui est en général comprise entre 100 et 200 °C.

I.10. Mécanisme de formation

La formation des zéolithes fait intervenir deux processus qui sont la nucléation et la croissance cristalline [2] :

I.10.1. Nucléation

La nucléation initiale (ou primaire) à partir de la solution labile peut être homogène (formation spontanée) ou hétérogène (induite par des impuretés) ; la nucléation secondaire est induite par des cristaux. La nucléation est un phénomène activé, sa vitesse augmentant avec la température (selon Arrhenius). [2]

I.10.2. Croissance des cristaux

La croissance des cristaux (ou des nucléés) de zéolithe se produit à l'interface cristal-solution par condensation d'espèces dissoutes (unités de construction secondaires ou espèces plus étendues). [24]

I.11. Les paramètres influençant la synthèse des zéolithes

I.11.1. 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. [25]

I.11.2. Effet de l'ajout de germes sur la cristallisation des zéolites

L'augmentation de la vitesse de cristallisation avec l'ajout de germes a été étudiée par Kerr [26]. 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 [27]. L'ajout de germes peut également contrôler le type de zéolithe obtenue. Gora et Thomson [28] ont observé que l'ajout de germes d'hydroxy sodalite (SOD) dans un gel, qui en absence de germes conduit à la zéolithe A (LTA) permet la cristallisation d'hydroxy sodalite.

I.11.3. L'influence du pH

Les synthèses se font habituellement dans des milieux à pH basique, le plus souvent au-dessus de pH 11. L'augmentation du pH favorise la vitesse de cristallisation, mais diminue le rendement et conduit plus rapidement à des phases thermodynamiquement stables. [29]

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 (diminution du rapport Si/Al avec l'augmentation du pH) et la morphologie des cristaux. [30]

I.11.4. Les agents structurants

La nature des cations présents dans la synthèse des zéolites 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. [29]

I.11.5. Durée de synthèse

La durée de synthèse des zéolites peut influencer la morphologie, la taille des cristaux et la pureté de la zéolithe obtenue. En effet, les zéolites 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). [29]

I.11.6. La nature des réactifs et la composition du mélange

Le type de sources de silice et d'aluminium est très important dans la synthèse des zéolithes. Ainsi, une source de silice très polymérisée va mettre plus de temps pour se "solubiliser" mais les cristaux de zéolithe seront généralement plus grands que ceux obtenus avec une source de silice plus réactive ; cette dernière conduisant à la formation de nombreux nucléés et donc à des cristaux plus petits. [30,31]

Le rapport Si/Al du mélange réactionnel utilisé pour la synthèse des zéolithes va, quant à lui, conditionner le rapport Si/Al et le type de zéolithe obtenue. On peut noter également que de nombreuses zéolithes ne cristallisent que dans un domaine de rapport Si/Al étroit. [32]

I.11.7. 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. Les conditions incluent l'état physique des réactifs, l'ordre d'induction, l'homogénéisation du mélange etc... [33].

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.

I.12. Les applications des zéolithes

Les zéolithes sont thermiquement, mécaniquement et chimiquement très stables et résistent aux radiations. La présence de pores et de cavités dans leur structure ainsi que de cation compensateur échangeable leur confèrent des propriétés remarquables.

En effet, ces caractéristiques conduisent les zéolithes à être efficaces dans de nombreuses applications. Elles sont ainsi largement employées comme échangeurs de cations, adsorbants et tamis moléculaires pour la séparation ou encore comme catalyseurs et supports de catalyseurs.

I.12.1. L'échange ionique :

Les zéolithes possèdent des propriétés particulières dues à leur structure tridimensionnelle ouverte. Du fait de la coordinence 4 que prend l'aluminium, la charpente aluminosilicate porte des charges négatives qui sont compensées par des cations métalliques alcalins ou alcalinoterreux situés généralement dans les canaux. [34]

Les capacités d'échange d'ions sont extrêmement variables d'une zéolithe à l'autre. En effet, ces capacités dépendent de la structure et plus particulièrement du rapport Si/Al. Le nombre de sites échangeables est en effet assimilable au nombre d'aluminium. Donc plus Si/Al est petit, plus la zéolithe possède une forte capacité d'échange.

Plusieurs autres facteurs ont une influence importante sur l'échange:

- ✓ La nature du cation de compensation initial de la zéolithe, selon la force de son adsorption sur le solide.
- ✓ La nature du cation que l'on veut immobiliser : certains sont trop gros pour parvenir à entrer dans la zéolithe, et ne peuvent être échangé. [35]

Tableau I.4: Présente les principales applications des zéolites dans le domaine de l'échange cationique [34]

Appliction	Zeolithe (type structure)	Role
Détergence	Zéolithe A (LTA) et zéolithe P (GIS)	Adoucissement de l'eau
Traitement des effluents D'origine nucléaire	Mordenite (MOR) Clinoptilolite (HEU)	Rétention : Cs ¹³⁷⁺ , Sr ⁹⁰⁻
Traitment des eaux usées	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabazite (CHA)	Rétention : NH ₄ ⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ .
Agriculture	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabazite (CHA)	Régulateurs de PH

I.12.2. Adsorption, tamis moléculaire

A l'état normal, la zéolithe saturée d'eau de cristallisation se retrouve à l'intérieur des canaux et des cavités du réseau. Les molécules d'eau peuvent être éliminées et remplacées par des molécules plus petites que la taille des pores sans détruire la structure. Cependant, la découverte de leurs propriétés d'adsorption sélective de molécules organiques a conduit au développement des recherches sur les zéolites. Les propriétés d'adsorption des zéolites sont principalement dues à trois facteurs [36]:

- ❖ L'existence d'un puissant champ électrique au sein des cavités de la structure de la zéolithe, dû à la présence des cations, il en résulte une grande affinité pour les molécules polaires (H₂O, NH₃) et polarisable (CO₂, hydrocarbures).
- ❖ Leur grande surface spécifique associée à la dimension parfaitement calibrée des pores, qui permet un accès des molécules jusque dans les cavités.

- ❖ La taille des pores est importante aussi, par l'effet de concentration dans les micropores, où les molécules interagissent avec les parois plus que sur une surface plane.

La présence de pores de taille fixe détermine la sélectivité à l'entrée des pores et aussi au niveau des cages internes lorsqu'elles sont présentes. Ces propriétés d'adsorption sont utilisées dans :

- ❖ La déshydratation et la purification des gaz et des liquides (régulation de l'humidité dans les doubles vitrages).
- ❖ Elimination de H₂S des fumées d'usines.
- ❖ Elimination des produits sulfurés présents dans certaines fractions pétrolières.
- ❖ Séchage des gaz.
- ❖ Séchage des solvants organiques.
- ❖ Séchage d'enceinte pour vide poussé.
- ❖ Séchage dans les réactions inhibées par l'eau. [37]

I.12.3. La séparation

La propriété de séparation de la zéolithe est largement utilisée dans la pétrochimie pour séparer différentes fractions pétrolières. Parmi les méthodes utilisées, la plus connue la séparation des n-paraffines dans un mélange contenant des n et iso-paraffines sur la zéolithe 5A (LTA)

La zéolithe Ca-A (LTA) peut séparer des mélanges de n-hexane et de 3-méthylheptane. Un autre exemple est la séparation d'un mélange de para et méta xylène sur la zéolithe HZSM-5 (MFI). La séparation de l'azote et de l'oxygène de l'air sur la zéolithe Li-LSX (Low Silica X, Si/Al = 1, code structural FAU) est aussi un procédé important. [36,38]

I.12.4. La catalyse

Les propriétés acides et structurales des zéolithes présentent un grand intérêt pour la catalyse depuis les années 1960 [39]. Le domaine de la synthèse de catalyseurs zéolithiques de produits organiques et les matériaux microporeux apparentés continuent de se développer.

Plusieurs réactions de chimie organique ont été explorées sur diverses zéolithes, la revue de Venuto [40] regroupe une grande partie des réactions possibles sur ce type de matériau. Ainsi, l'industrie pétrolière profite largement de ces propriétés pour la valorisation des fractions du pétrole lors de son raffinage. La fraction d'essence peut

être augmentée par craquage d'hydrocarbures et l'indice d'octane peut croître par formation de produits branchés (alkylation, craquage, hydrocraquage, isomérisation,). La transformation du méthanol en essence et en oléfines est également possible au moyen de réactions catalysées par des zéolithes.

Le tableau (I.5) regroupe l'essentiel des procédés mis en œuvre dans l'industrie du pétrole lors du raffinage du pétrole, ainsi que les différentes zéolithes utilisées.

Tableau I.5 : Procédés de l'industrie du pétrole lors du raffinage utilisant des zéolithes. [41]

Raffinage et pétrochimie
Craquage (USY – « Ultra Stable Y zéolithe » (FAU)
Hydrocraquage (zéolithe Y (FAU) , Offretite (OFF) – Erionite (ERI)
Alkylation (ZSM-5 (MFI) , Mordenite (MOR))
Déparaffinage (ZSM -5 5 (MFI), Pt / SAPO – n (AEL) , Mordenite(MOR) , Erionite (ERI)
Isomérisation (ZSM-5 (MFI) , Ferrierite (FER))
Conversion méthanol - essence, MTG (ZSM-5(MFI))
Oxydation (TS ₋₁ (MFI))

I.13. Nouvelles applications

I.13.1. Stockage d'énergie

Dans le cas des zéolithes, l'adsorption d'eau s'accompagne d'une libération de chaleur. Le cycle adsorption/désorption peut être renouvelé indéfiniment et la chaleur dégagée transférée par le biais de compresseurs ou de liquides caloporteurs. Cette propriété permet de faire du chaud et du froid selon le principe de la pompe à chaleur.

Les zéolithes peuvent être utilisées pour stocker thermochimiquement la chaleur solaire récoltée à partir de capteurs solaires thermiques, en raison de leur structure rigide, la stabilité thermique et la disponibilité de différentes morphologies. [42]

I.13.2. Biologique

Les systèmes de concentrateur d'oxygène à base de zéolithe sont largement utilisés pour produire de l'oxygène de qualité médicale. La zéolithe est utilisée comme

tamis moléculaire pour créer de l'oxygène purifié à partir de l'air en utilisant sa capacité à piéger les impuretés, dans un processus impliquant l'adsorption d'azote, laissant de l'oxygène hautement purifié et jusqu'à 5% d'argon. [43]

I.13.3. En agriculture

La clinoptilolite (une zéolithe naturelle) est utilisée comme traitement des sols. Elle fournit une source de potassium à libération lente. Si elle était précédemment chargée d'ammonium, la zéolithe peut remplir une fonction similaire dans la libération lente d'azote.

Les zéolites peuvent également agir comme modérateurs d'eau, dans lesquels elles absorberont jusqu'à 55% de leur poids en eau et la libéreront lentement à la demande de la plante. Cette propriété peut empêcher la pourriture des racines et les cycles de sécheresse modérés. [44]

I.14. Le marché des zéolites

Une grande partie de l'étude de la science fondamentale des zéolites a été réalisée sur des zéolites naturelles, mais la nécessité d'assurer la reproductibilité et un approvisionnement régulier, a conduit à une activité commerciale avec de nombreux fabricants fournissant des zéolites synthétiques. En 2000, il existait environ 130 structures de tamis moléculaires enregistrées auprès de la Commission des structures de l'Association internationale des zéolites ; parmi celles-ci, seules 16 environ présentent un intérêt commercial et sont produites synthétiquement, à savoir FAU, LTA, GIS, MFI, MOR, BEA, FER, LTL, MTT, TON, AEL, MWW, CHA, AFY, EDI, MER. En outre, un silicotitanate cristallin microporeux (TAM-5) a été commercialisé.

La Chine et Cuba consomment la plus grande quantité de zéolites naturelles ; ils utiliseraient quelque 3 millions de tonnes par an, principalement pour améliorer la résistance du ciment. Aux États-Unis, en Europe de l'Ouest et de l'Est et au Japon, la consommation de zéolites naturelles est de 0,2 million de tonnes par an, soit seulement 15 % de la consommation annuelle totale de zéolites, qui est de 1,4 à 1,6 million de tonnes. Dans ces régions, les minéraux zéolithiques (en particulier les zéolites de type HEU) sont des produits de base. Ils servent d'agent de libération des nutriments dans l'agriculture et l'horticulture, d'agent de contrôle des odeurs dans l'élevage, de litière pour animaux domestiques et de conditionneur de sol pour l'amendement des terrains de golf et d'échangeurs d'ions pour éliminer les isotopes radioactifs des eaux souterraines et des effluents de réacteurs.

Aux États-Unis, en Europe de l'Ouest et de l'Est et au Japon, le plus gros tonnage de zéolithe commerciale vendue est de type A (4A, NaA), principalement en raison de son utilisation en remplacement du tripolyphosphate de sodium (STPP) comme adoucisseur d'eau dans les lessives. [45]

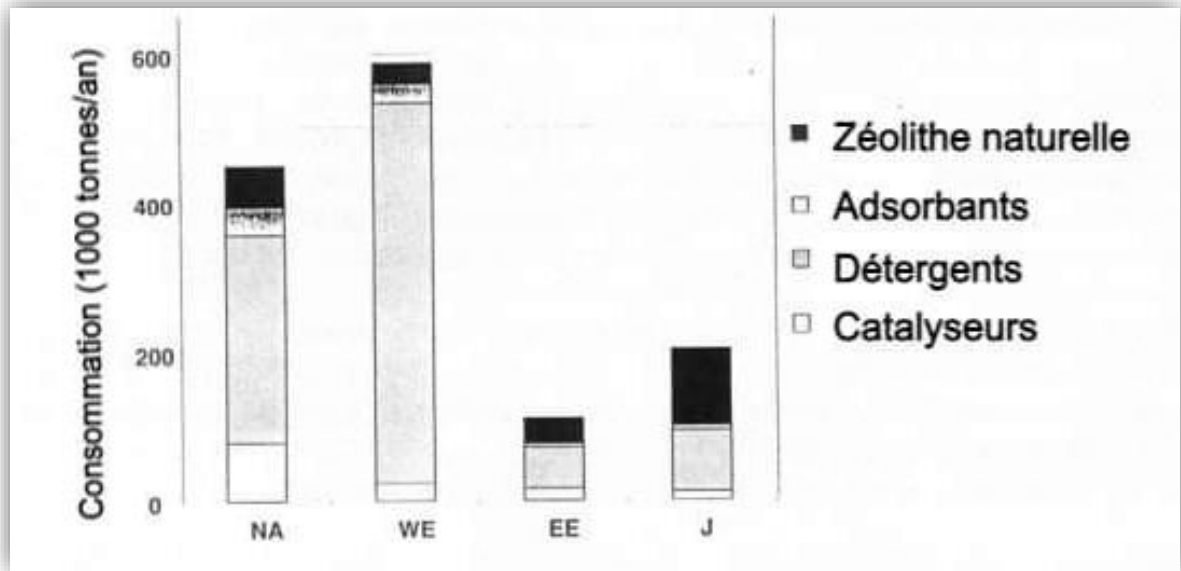


Figure I.9 : Estimation régionale de la consommation annuelle de zéolithe (NA : Amérique du Nord, WE : Europe de l'Ouest, EE : Europe de l'Est, J : Japon) [45]

Chapitre II

*Protocole expérimental et
techniques de
caractérisation*

II.1. Introduction

D'une manière générale, les zéolithes s'obtiennent par synthèse hydrothermale entre 80 et 200 °C environ, à des pH basiques (11-14) ou proches de la neutralité (5-9). Elles peuvent être synthétisées selon les méthodes suivantes : la méthode de cristallisation directe, la méthode de mûrissement des gels, la méthode d'ensemencement et la méthode de germination. Nous décrivons dans ce travail, seulement la première méthode qui ont été utilisées dans la préparation de nos échantillons de zéolithes. La différentes entre les méthodes c'est la durée de l'agitation et la durée de la synthèse.

Ce chapitre a pour but de présenter le protocole expérimental suivi pour synthétiser notre zéolithe, les réactifs utilisés, les différents échantillons synthétisés, ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées pour caractériser les produits obtenus.

II.2. Le protocole expérimental

II.2.1. Méthode de synthèse

Fréquemment utilisée dans la synthèse des zéolithes la synthèse par voie hydrothermale; elle consiste en la cristallisation d'un mélange réactionnel appelé hydrogel ou plus simplement gel, contenant une source d'aluminium (Hydroxyde d'aluminium), une source de silicium (gel de silice), un agent minéralisateur (hydroxyde de sodium) et un solvant (eau déminéralisée) permettant la solubilisation des espèces du gel et leur transfert vers les cristaux en cours de croissance, et des espèces structurantes (cations alcalins). Le mélange obtenu, après homogénéisation à température ambiante, est porté à la température de cristallisation pendant quelques heures.

II.2.2. Réactifs :

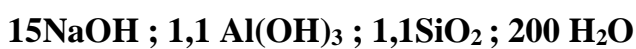
Les principaux réactifs utilisés au cours de nos synthèses sont regroupés avec leurs caractéristiques dans le tableau (II.1). Le solvant utilisé est l'eau déminéralisée d'une grande pureté.

Tableau II.1: Réactifs utilisés.

Réactifs	Fournisseur	Pourcentage en poids			
		SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	H ₂ O
Silicate de sodium (Na ₂ O ₂ SiO ₃)	Cheminova internacional	60%	18%	-	-
Gel de Silice (SiO₂)	Biochemchemo pharma	100%	-	-	-
Hydroxyde d'aluminium (Al(OH) ₃)	Riedel-deHaen	-	-	65%	-
Hydroxide de sodium (NaOH)	Biochemchemo pharma	0,1%	97%	-	-

II.3. Synthèse :

Différentes synthèses ont été réalisées, selon la composition molaire suivante :



Après avoir calculé et pesé les masses nécessaires, deux solutions sont préparées :

Une solution **A** (solution de silicate de sodium) et une solution **B** (solution d'Hydroxyde d'aluminium) .

- ❖ **Solution A** : on dissout, sous agitation, les pastilles de soude dans l'eau déminéralisée, puis on ajoute à cette solution la source de silice, le mélange est maintenu sous agitation pendant 10 minutes.
- ❖ **Solution B** : on prépare une solution de soude, puis on ajoute sous agitation la solution d'hydroxyde d'aluminium. La solution est agitée pendant 10 minutes.
- ❖ On verse la solution B dans la solution A, le mélange ainsi formé, est soumis à une homogénéisation pendant 20 minutes à la température ambiante.
- ❖ Le mélange réactionnel est placé dans flacon fermé puis dans une étuve à 90 °C pendant 3-4 heures.
- ❖ Le produit de synthèse, est récupéré, par une filtration sous vide, puis lavé avec l'eau distillée jusqu'à pH= 9-10 et ensuite séchés dans une étuve à 100 °C pendant 24 heures.

Chapitre II Protocole expérimental et technique de caractérisation

Ce protocole est récapitulé sur le schéma de la figure (II.1), et les différentes synthèses réalisées sont regroupées dans le tableau (II.2).

II.3.1. Calcule de masse :

D'après la composition molaire suivantes :

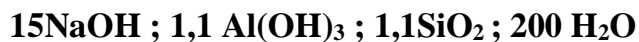


Tableau II.2 : Calcule de masse.

Réactif	Masse moléculaire	Composition molaire	Masse
(H ₂ O)	18	2	36
(SiO ₂)	60	0,011	0.66
(Al(OH) ₃)	77.98	0.011	0.85
(NaOH)	39,9	0,15	5.98

Pour le gel de silice on a utilisé m=0.66 g

Et pour le silicate de sodium on a m = 1.1g

Tableau II.3 : Les différentes synthèses réalisées.

Echantillon	Durée de synthèse	La source de silice
1	3 h	Silicate de sodium
2	3 h	Silica gel
3	4 h	Silicate de sodium
4	4 h	Silica gel



Figure II.1 : Filtration sous vide.

II.4. Calcination des échantillons

Les échantillons obtenus ont été calcinés, pour ce faire ils ont été placés dans un creuset, qui est placé dans un four équipé d'un régulateur de température. Les calcinations sont effectuées sous air en suivant le profil de température indiqué en figure (II.3) [46] Le refroidissement est soumis à l'intérieur du four.

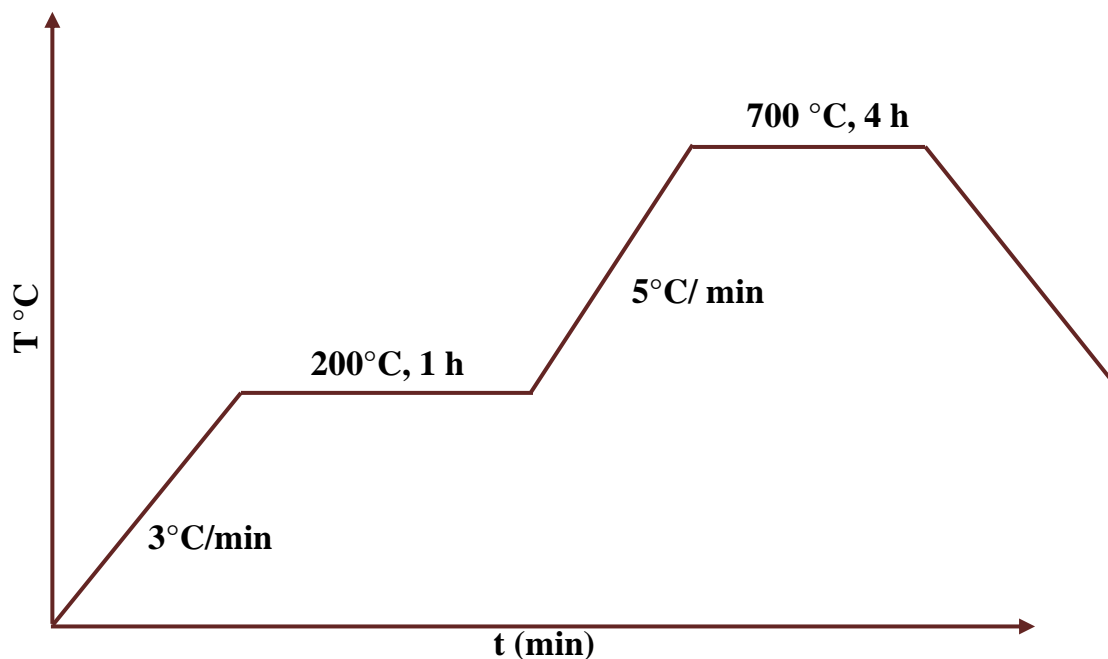


Figure II.2 : Profil de température suivit pour la calcination.

Chapitre II Protocole expérimental et technique de caractérisation

Le four utilisé est de type : Naberthem more than heat.



Figure II.3 : Four Naberthem.



Figure II.4 : Produits finis.

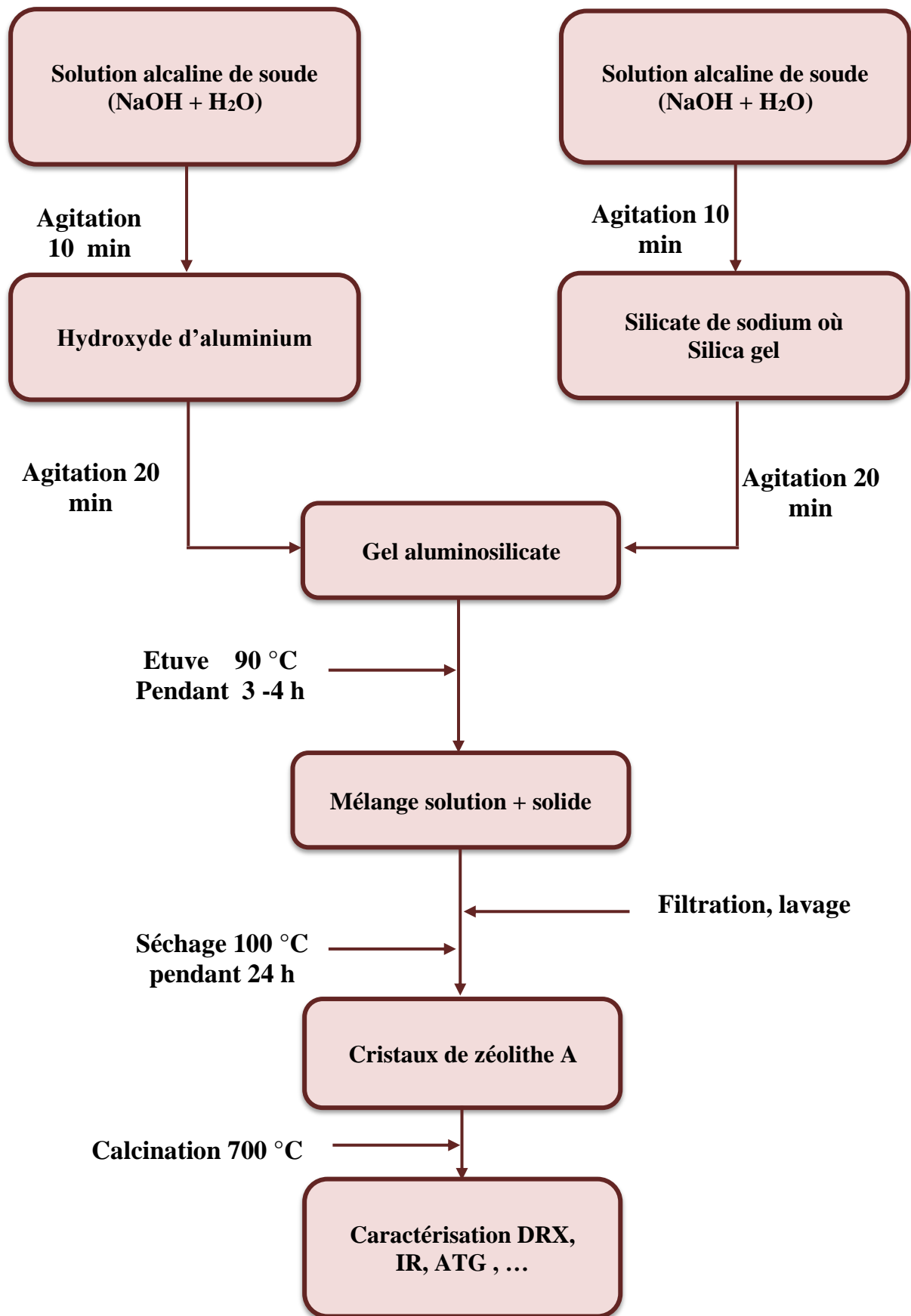


Figure II.5: Organigramme de synthèse A de la zéolithe de type A.

II.5. Les techniques de caractérisation

Dans le but d'identifier les structures des zéolithes synthétisées il faut mettre en œuvre plusieurs techniques de caractérisation. Nous allons présenter ici les techniques utilisées pour caractériser nos échantillons.

Toutes les caractérisations ont été effectuées au niveau de l'École Nationale Polytechnique de Constantine.

II.5.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

C'est la première technique employée dans la caractérisation des zéolithes car elle met en évidence la présence d'une structure zéolitique plus ou moins cristallisée. Elle permet une analyse rapide.

De manière simple, un cristal est caractérisé par un ordre à longue distance et peut être décrit comme la répétition d'un motif atomique appelé maille élémentaire. Cette maille élémentaire définit un repère spatial de coordonnées (a, b, c). La répétition tridimensionnelle de la maille élémentaire peut également se définir comme un assemblage de plans d'atomes, ou plans cristallins.

Tous les plans d'une même famille sont parallèles et espacés d'une distance constante appelée distance inter réticulaire, notée d et exprimée en Å. Chaque famille de plan est représentée par trois nombres entiers appelés indices de Miller et notés (h, k, l). [47]

Au cours de l'acquisition d'un diffractogramme de rayons X, l'échantillon est irradié par un faisceau de rayons X avec un angle d'incidence θ variable (figure II.6). Par souci de simplification, considérons deux rayons X parallèles issus de ce faisceau, à un angle d'incidence donné. Ces rayons vont interagir avec deux atomes appartenant aux plans cristallins d'une même famille de plans. Si la différence de distance parcourue par ces deux rayons, égale à $2d \cdot \sin \theta$, est proportionnelle à un nombre entier de fois la longueur d'onde λ , les ondes diffusées vont s'additionner en phase pour produire une diffraction intense, c'est la loi de Bragg.

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

- ❖ d_{hkl} : Distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl en Å.
- ❖ θ : Angle de Bragg.
- ❖ λ : Longueur d'onde du rayonnement Å.

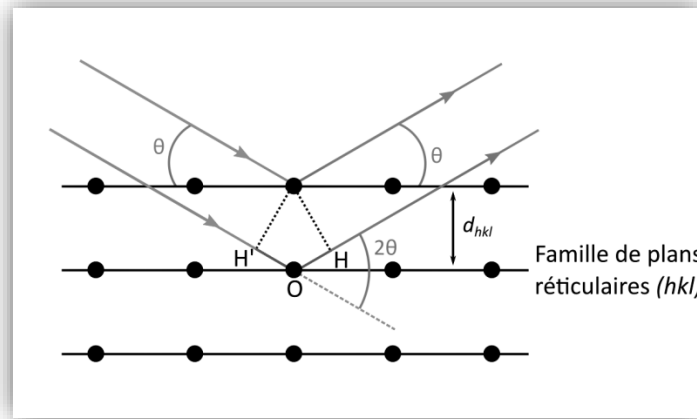


Figure II.6 : Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl).

Cependant, l'appareil que l'on rencontre le plus souvent est le diffractomètre automatique de poudre à focalisation Bragg-Brentano. La mesure est effectuée en réflexion et l'échantillon est placé sur un goniomètre couplé au tube (figure II.7).

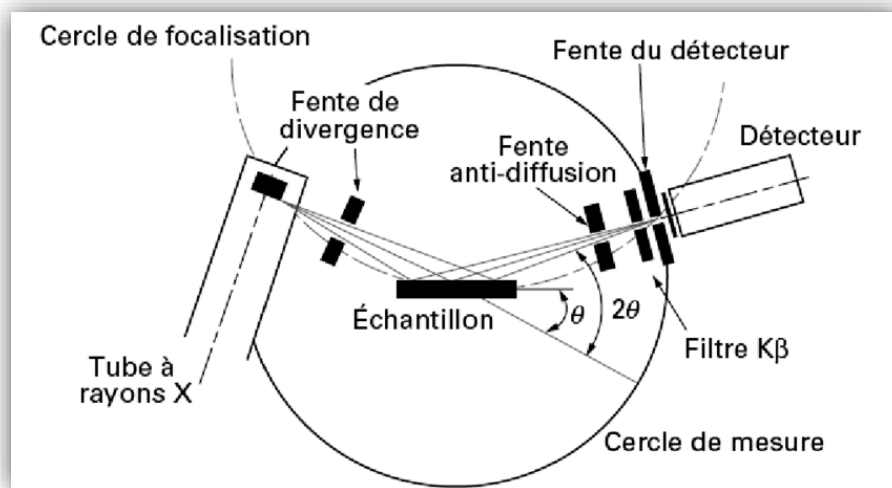


Figure II.7 : Schéma d'un diffractomètre de poudre (géométrie Bragg-Brentano). [47]

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé un diffractomètre de type D8 Advance Bruker AXS présenté dans la figure (II.7).



Figure II.8 : Diffractomètre de type D8 Advance Bruker.

II.5.2. Analyse spectroscopique par infrarouge (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes les plus simples et les plus rapides pour obtenir des informations sur la structure moléculaire. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau le spectre IR caractéristique du produit analysé est obtenu par la mesure de la quantité d'énergie absorbée en fonction de la fréquence. [48]

Quand on irradie une substance avec un faisceau infrarouge large bande, cette substance transmet un faisceau dont l'intensité est généralement plus faible que l'intensité du faisceau incident. Cette diminution d'intensité traduit le fait que la substance absorbe certaines fréquences infrarouges caractéristiques de sa composition moléculaire.

Il existe deux types d'informations extraites du spectre :

❖ Qualitative:

Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.

❖ Quantitatives :

L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption. [49]

Les analyses ont été faites avec un spectrophotomètre infra rouge de type: BRUKER- INVENIO-R présente dans la figure (II.9).

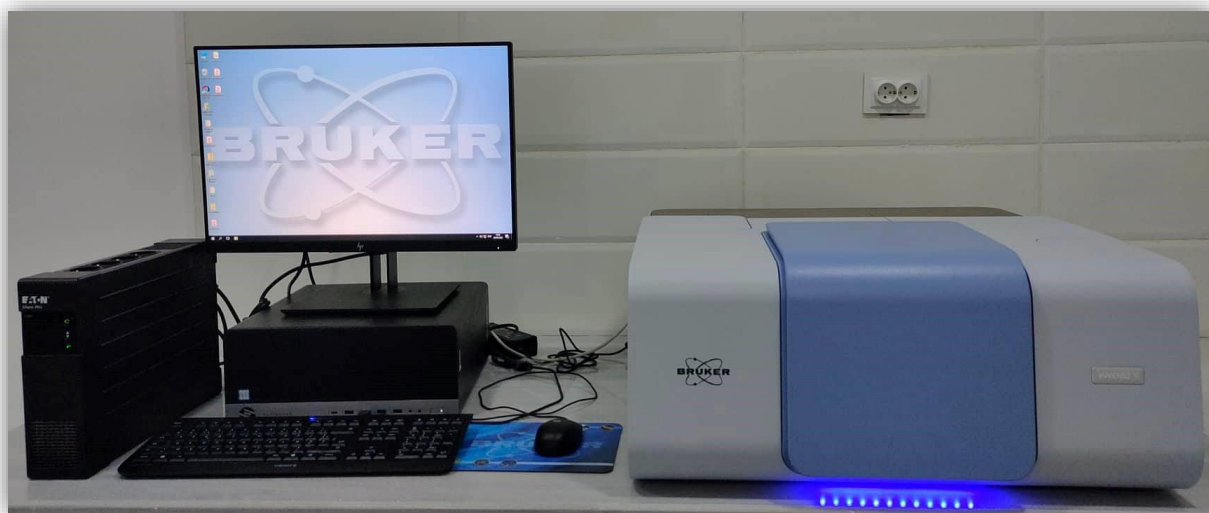


Figure II.9: Spectrophotomètre infrarouge BRUKER- INVENIO-R.

II.5.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie est une méthode d'analyse thermique qui permet de suivre la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps et de la température dans une atmosphère contrôlée.

Quand un matériau est chauffé ou refroidi il subit des transformations physico-chimique (fusion, amorphisation, transition de phase, l'oxydation / réduction, décomposition, etc), qui peuvent être observées sur les courbes d'analyse thermogravimétrique.

Elle permet de mesurer la stabilité thermique de l'échantillon et de déterminer les paramètres cinétiques de la réaction.

L'appareil utilisé est de type : Simultaneous thermal analyzer: TGA/DSC 3+ 1600°C METTLER TOEDO présente dans la figure (II.10).



Figure II.10: Analyseur thermique TGA/DSC.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction

Dans cette partie sont présentés les résultats obtenus par les différentes méthodes de caractérisation utilisées.

Quatre échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X, mais uniquement deux ont pu être caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, et par analyse thermogravimétrique.

III.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La caractérisation structurale a été effectuée par diffraction des rayons X à la température ambiante, l'allure des diffractogrammes, est bien celle de la zéolithe A selon le logiciel de détermination des phases 'Eva' et la base des données PDF-2 [50,51] (Powder diffraction file), « fichier de diffraction de poudre » est une base de données regroupant des phases produites chimiques artificiels ou naturels cristallisés, et permettant le dépouillement des diagrammes de diffraction de rayons X.

On peut constater néanmoins, la présence d'un pic à $2\theta = 18,38$ que l'on ne retrouve pas sur le diffractogramme de la zéolithe A, qui pourrait être due à une contamination des échantillons pendant les différentes étapes de synthèse.

L'indexation des pics a été effectuée en comparant les 2θ de nos spectres à celles de la zéolithe A référencée selon l'association international des zéolithes (IZA).

Les diffractogrammes obtenus ont été indexés dans le système cubique, l'affinement par les logiciels CELREF et HIGHSCORE avec un groupe d'espace Pm-3m a donné les résultats représentés dans les tableaux (III.5-III.9).

Les différents pics observés sur les diffractogrammes de nos échantillons, correspondent aux pics de référence calculés. Comme le montre les tableau (III.1, III.2, III.3 et III.4), les diffractogrammes obtenus sont présentés sur les figures (III.1 et III.2) suivante :

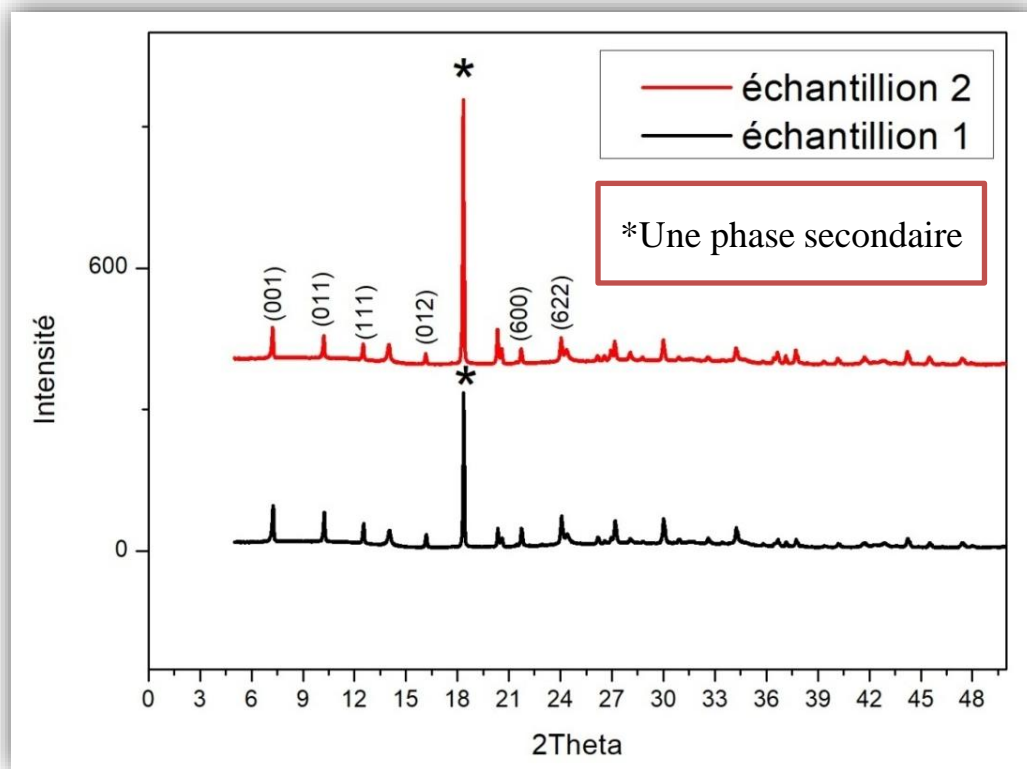


Figure III.1: Diffractogramme de rayons X des échantillons 1 et 2.

Tableau III.1: Identification des pics les plus intenses, éch 1.

hkl	2θ calculé (IZA)	2θ observé Ech 1	La différence (obs-cal)
001	7,194	7,262	0,068
011	10,181	10,244	0,063
111	12,477	12,549	0,072
012	16,129	16,185	0,056
600	21,698	21,704	0,006
622	24,020	24,058	0,038

Tableau III.2: Identification des pics les plus intenses, éch 2.

hkl	2θ calculé (IZA)	2θ observé Ech 2	La différence (obs-cal)
001	7,194	7,237	0,043
011	10,181	10,217	0,036
111	12,477	12,513	0,036
012	16,129	16,156	0,027
600	21,698	21,764	0,066
622	24,020	24,118	0,098

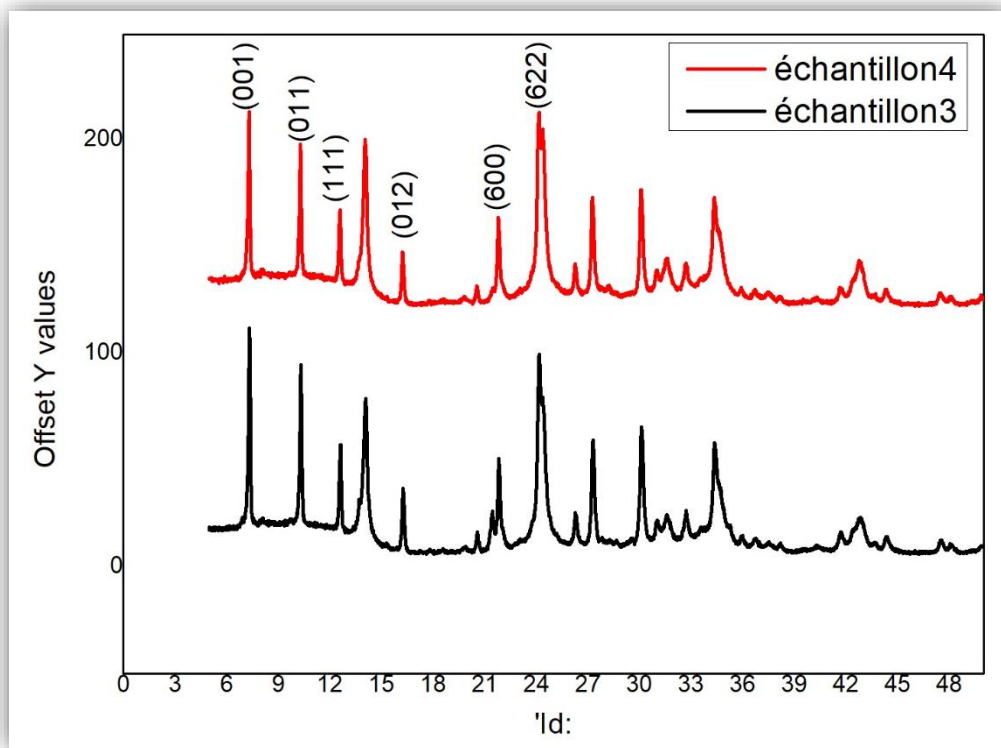


Figure III.2 : Diffractogramme de rayons X dès les échantillons 3 et 4.

Tableau III.3 : Identification des pics les plus intenses, éch 3.

hkl	2θ calculé (IZA)	2θ observé Ech 3	La différence (obs-cal)
001	7,194	7,338	0,144
011	10,181	10,317	0,136
111	12,477	12,620	0,143
012	16,129	16,244	0,115
600	21,698	21,838	0,14
622	24,020	24,159	0,139

Tableau III.4 : Identification des pics les plus intenses, éch 4.

hkl	2θ calculé (IZA)	2θ observé Ech 4	La différence (obs-cal)
001	7,194	7,311	0,117
011	10,181	10,296	0,115
111	12,477	12,589	0,112
012	16,129	16,225	0,096
600	21,698	21,795	0,097
622	24,020	24,159	0,139

Le logiciel CELREF nous a permis de déterminer les paramètres de maille pour chaque échantillon, les résultats sont regroupés dans les tableaux ci-dessous :

Tableau III.5 : Paramètres de la maille originale.

Groupe d'espace	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Alpha	Beta	gamma	volume(Å ³)
P m-3m	11,9190	11,9190	11,9190	90,00	90,00	90,00	1893,2

Tableau III.6 : Résultats d'affinement des paramètres de maille de l'échantillon 1.

Zéro	Lambda	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Alpha	Beta	gamma	volume(Å ³)
0,0000	1,54060	12,2492	12,2492	12,2492	90,00	90,00	90,00	1837,91
0,0000	0,0000	0,0116	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	3,723

La deuxième ligne représente les erreurs.

Tableau III.7 : Résultats d'affinement des paramètres de maille de l'échantillon 2.

Zéro	Lambda	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Alpha	Beta	gamma	volume(Å ³)
0,0000	1,54060	12,2313	12,2313	12,2313	90,00	90,00	90,00	1829,88
0,0000	0,0000	0,0193	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,738

Tableau III.8 : Résultats d'affinement des paramètres de maille de l'échantillon 3.

Zéro	Lambda	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Alpha	Beta	gamma	volume(Å ³)
0,0000	1,54060	12,2005	12,2005	12,2005	90,00	90,00	90,00	1816,09
0,0000	0,0000	0,0366	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	5,451

Tableau III.9 : Résultats d’affinement des paramètres de maille de l’échantillon 4.

Zéro	Lambda	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Alpha	Beta	gamma	volume(Å ³)
0,0000	1,54060	12,2044	12,2044	12,2044	90,00	90,00	90,00	1817,82
0,0000	0,0000	0,0259	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	3,862

Les paramètres de maille ont a, b et c calculés sont en bon accord avec celle de la banque de donnée ce qui confirme l’existence de la structure de la zéolithe A.

III.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FT-IR)

Nous avons pu caractériser deux échantillons avec cette technique de caractérisation, Ces échantillons correspondent à :

- ❖ L’échantillon 2 : réalisé à 90°C pendant 3h, avec le gel de silice comme source de silice.
- ❖ L’échantillon 3 : réalisé à 90°C pendant 4h, avec le silicate de sodium comme source de silice.

Les deux spectres présentent toutes les bandes relatives aux vibrations caractéristiques de la zéolithe A de type LTA.

Pour l’échantillon 2

On observe sur le spectre l’infrarouge (Figure III.3) une bande d’absorption intense qui se situe à 967,338 cm⁻¹, et deux bandes moins intenses l’une à 697,914 cm⁻¹ et l’autre à 426,690 cm⁻¹, ces trois bandes correspondent aux vibrations d’élongation des tétraèdres TO₄.

On observe également deux bandes à 557,624 et 377,928 cm⁻¹, qui correspondent aux vibrations du squelette zéolithique.

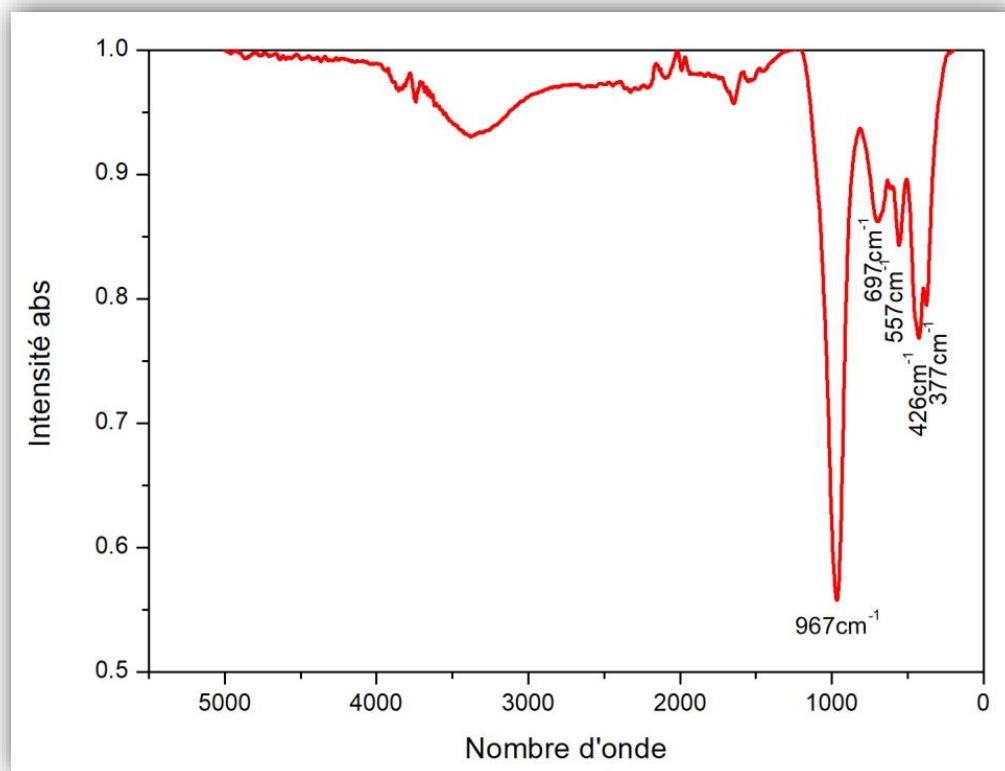


Figure III.3: Spectre infrarouge de l'échantillon 2.

Pour l'échantillon 3

Concernant le deuxième échantillon, son spectre infrarouge (figure III.4) présente la même allure, avec les trois bandes d'absorption caractéristiques correspondant aux vibrations internes des tétraèdres TO_4 des la charpente zéolithique, ces bandes se situent à $963,589\text{ cm}^{-1}$, $698,337\text{ cm}^{-1}$ et à 420 cm^{-1} .

On retrouve également des bandes d'absorption propre à la structure de la zéolithe A, situé à $556,759\text{ cm}^{-1}$ et $375,167\text{ cm}^{-1}$.

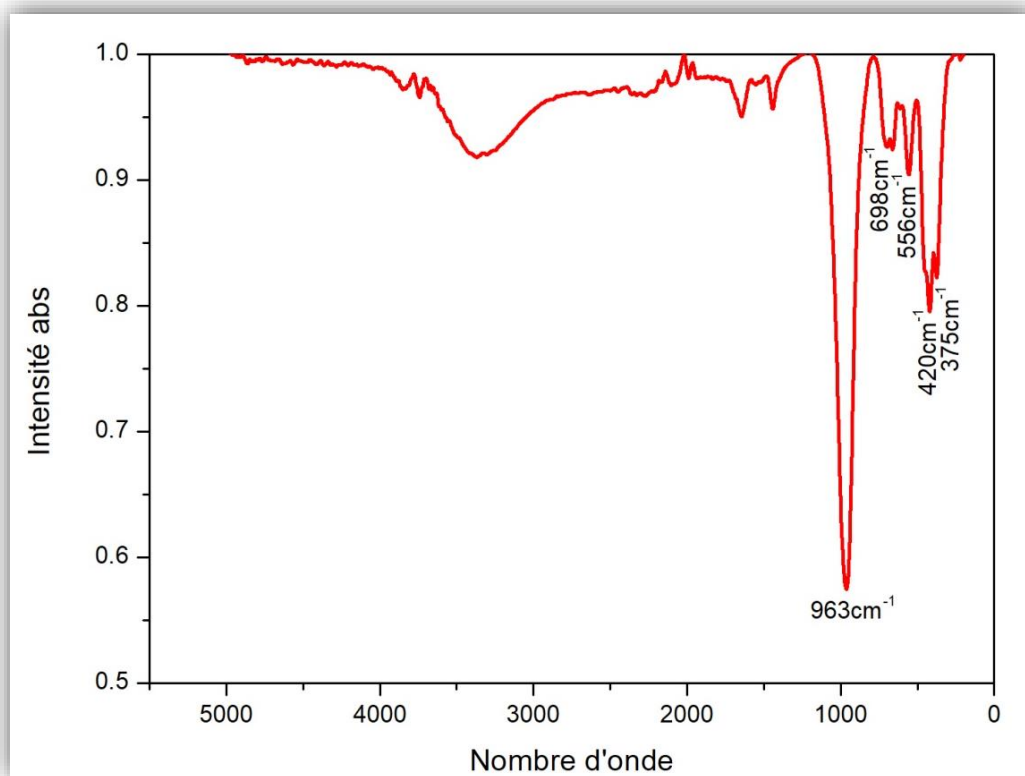


Figure III.4 : Spectre infrarouge de l'échantillon 3.

Les différents modes de vibrations des liaisons dans la structure de la zéolithe A synthétisée sont regroupés dans le tableau (III.10), ainsi que ceux observées dans la littérature. [52]

Tableau III.10 : Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques de la zéolithe A synthétisée.

Type de vibration	Type de liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹) Réf (52)	Nombre d'onde (cm ⁻¹) échantillon 2	Nombre d'onde (cm ⁻¹) Echantillon 3
Vibrations Internes (tétraèdres TO₄)	Elongation asymétrique Si-O-Al, Si-O-Si	1250-950	967,338	963,589
	Elongation symétrique Al-O	720-650	697,914	698,337
	Déformation T- O	500-420	426,690	420
Vibrations du squelette zéolithique	Double cycle D4R	650-500	557,624	556,759
	Ouvertures des pores	420-300	377,928	375,167

III.4. Caractérisation par Analyse Thermogravimétrie (ATG)

Deux échantillons ont pu être caractérisés par analyse thermogravimétrique, les échantillons 2 et 3.

Les courbes obtenues sont présentées sur la figure (III.5).

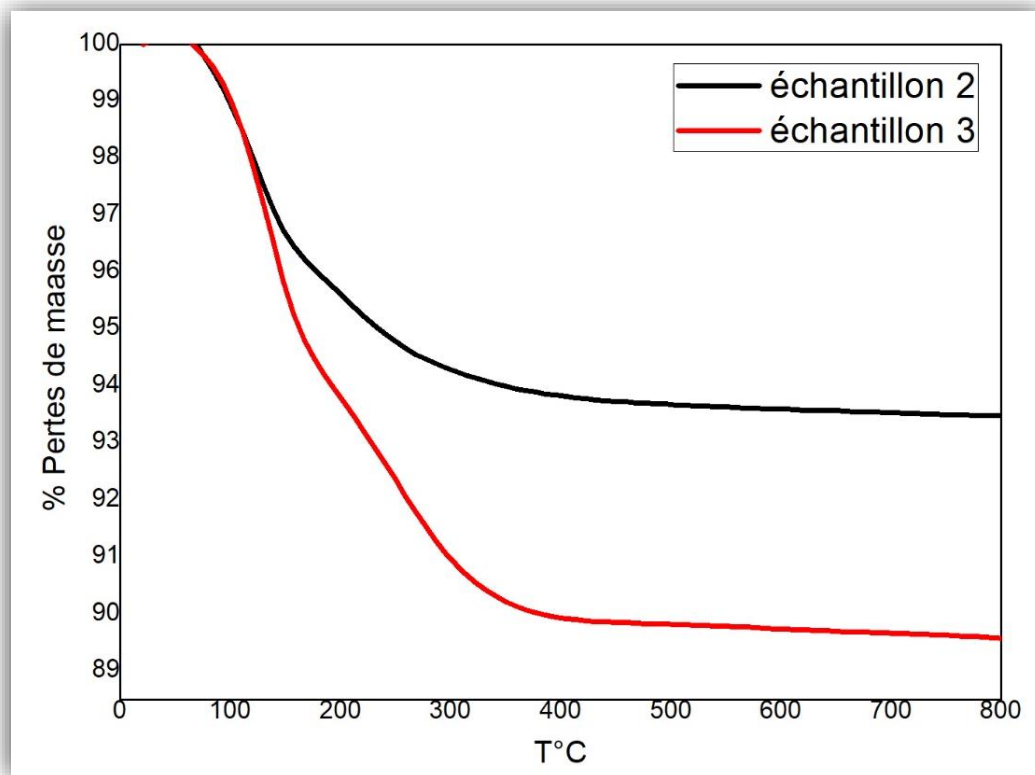


Figure III.5 : Courbe ATG de la zéolithe A synthétisée.

On remarque pour les deux échantillons que les courbes présentent la même allure, et que les échantillons présentent une bonne stabilité thermique, une faible perte de masse. Ces courbes montrent une perte masse totale entre environ 6,5% et 10,5% pour l'échantillons 2 et 3. Cette perte de masse correspond à l'élimination de l'eau physisorbée et l'eau occluse dans les canaux, elle se situe entre 20 et 350°C.

On remarque également, que la perte de masse est un peu plus importante pour l'échantillon 3, un écart d'environ 4%.

En effet on a remarqué sur le diffractogramme de l'échantillon 2 la présence d'un pic de contamination la même de (la figure III.1) de la perte de masse, cela pourrai expliquer la différence de perte de masse entre les deux échantillons.

III.5. Conclusion

La diffraction des rayons X a permis de déterminer la structure cristalline de nos échantillons et la spectroscopie infrarouge a mis en évidence les différentes bandes d'absorption caractérisant nos échantillons. L'analyse thermogravimétrique nous montre la stabilité thermique de nos échantillons.

En comparant les résultats que nous avons obtenus avec ceux de la littérature, on remarque que ceux-ci coïncident de manière excellente.

En effet, l'allure des diffractogrammes obtenues, la position des pics ainsi que leur indexation et les paramètres de mailles calculés indiquent que la phase que nous avons synthétisé correspond bien à la zéolithe A.

L'analyse thermogravimétrique indique l'apparition d'une seule région de perte de masse pour les deux échantillons notés 2 et 3 correspondants à la perte d'eau et ceci confirme la stabilité thermique de la zéolithe synthétisée.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les zéolithes sont des matériaux microporeux qui ont une structure très régulière formée par un réseau tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 , AlO_4 . 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 et la caractérisation de la zéolithe A de type LTA.

Dans partie expérimentale de notre travail la zéolithe A a été synthétisée en utilisant la composition molaire suivante : 15NaOH ; 1,1 $\text{Al}(\text{OH})_3$; 1,1 SiO_2 ; 200 H_2O , cristallisé pendant 3h à une température de 90°C. Nous avons réalisé différentes synthèses en faisant varier deux paramètres : la source de silice et la durée de synthèse.

La caractérisation des échantillons a été faite par différents types de techniques :

Diffraction des rayons X (DRX), l'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse thermogravimétrie (ATG), tous les échantillons ont été caractérisés par la diffraction des rayons X mais seulement deux échantillon notés 2 et 3 ont pu être caractérisés par la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier et l'analyse thermogravimétrie.

Les résultats de la caractérisation ont montré que la zéolithe A a été aussi préparée avec succès, les diffractogrammes obtenu par la diffraction des rayons X sont semblable à celui de la zéolithe A présenté dans la littérature, sur les spectres infrarouges on retrouve les bandes d'absorption caractéristique de la structure zéolitique de type LTA, la stabilité thermique de la zéolithe synthétisée a été observée sur les courbes d'analyse thermique.

En termes de perspectives, on pourra compléter la caractérisation de nos échantillons par d'autres techniques de caractérisation, telle que l'adsorption d'azote qui nous permettrait d'avoir une idée sur la surface spécifique de nos échantillons ainsi que sur le diamètre des pores, qui sont deux caractéristiques importantes des zéolithes. L'observation par microscopie électronique à balayage, permettra de voir la morphologie des cristaux formant nos échantillons, qui devrait être en forme de cube, caractéristique de la zéolithe A, et permettrait également d'avoir une idée sur la taille de ces cristaux.

Références bibliographiques

- [1] E. SOY, Mémoire de Master, Middle East Technical University (2011).
- [2] M. Khatamian, M. Irani, Preparation and Characterization of Nanosized ZSM-5 Zeolite Using Kaolin and Investigation of Kaolin Content, Crystallization Time and Temperature Changes on the Size and Crystallinity of Products, J. Iran. Chem. Soc, 2009, Vol 6, p 187-194.
- [3] Matrucci, A, et Al., In situ time resolved synchrotron powder diffraction study of mordenite, 2003, Vol 15, P 485-493.
- [4] Natrolite - Monzoni, Val di Fassa, Italia 01.jpg - Wikimedia Commons. (2022). Retrieved 3 June 2022.
- [5] Catalysis Series, Front Matter. 2017, P 001-006.
- [6] Barrer RM. Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves. Academicpress. London, Grande-Bretagne. 1978.
- [7] J. Weitkamp, "Zeolites and catalysis", Solid State Ionics, 2000, Vol 131, P 175-188.
- [8] Jens Weitkamp, Lothar Puppe. Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications. Springer-verlag. Berlin, Germany. 1999, Vol 4.
- [9] J.Čejka, H.vanBekum. Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects. Gulf professional publishing Elsevier. Prague, Czech Republic. 2005, Vol2.
- [10] Sébastien ROUS TEL. Zéodratation. Techniques de l'Ingénieur. Vol.f3010. Paris -France. 2011.
- [11] Siti Aida, Binti Ibrahim. Mémoire de master. Synthesis and Characterization of Zeolites from Sodium Aluminosilicate Solution. 2007, Vol 02.
- [12] Nicolas Brodu ; Thèse de doctorat. Etude d'un procédé d'ozonation avancée sur zéolithe pour le traitement d'effluents organiques gazeux. Université de Toulouse. France. 2012, Vol 09, P 11-14.
- [13] <http://fr.zeolitedesiccant.com/zeolite-powder/>
- [14] A. Azzouz, « Physicochimie des tamis moléculaires », Office des publications universitaires. Alger, 1994.

- [15] T. Hamieh, « Quatrième colloque franco-libanais sur la science des matériaux (CSM4) conférence internationale », Beyrouth, Liban, 2004.
- [16] Xianchun Wu acidity and catalytic activity of zeolite catalysts bound with silica and alumina - theses of doctorat of philosophy - texas A.M University (2003)
- [17] Azizi, D., Ibsaine, F., Dionne, J., Pasquier, L., Coudert, L. and Blais, J., Microporous and macroporous materials 2021.
- [18] C. Baerlocher, Meier, L.B. McCusker, D.H. Olson, “Atlas of Zeolite Framework Types”, 6th Edition, Elsevier, Amsterdam 2007.
- [19] R.M. Milton, Union Carbide Corporation U.S. Pat. N° 2882243, 1953.
- [20] T.B. Reed et D.W. Breck, "Crystalline zeolites".II. "Crystal structure of synthetic zeolite, type A", Journal of the American Chemical Society, 1956, Vol 78, P 5972-5977.
- [21] R.M. Barrer, Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves, New York, Academic Press, 1978.
- [22] C. Baerlocher, Meier, L.B. McCusker, D.H. Olson, “Atlas of Zeolite Framework Types”, 6th Edition, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [23] P. Wenqin, S. Ueda, M. Koizumi, Proceedings of the 7th International Conference on Zeolites, 1986, P 177.
- [24] M. Guisnet et F. R. Ribeiro, LES ZÉOLITHES UN NANOMONDE AU SERVICE DE LA CATALYSE, édition EDP Sciences, 2006, P 1-5.
- [25] Lechert, H., Kacirek, H., Weyda, H., In Synthesis of Microp. Materials, Molecular Sieves; Ocelli, M. L. Robson, H. E., (Eds.), Van Nostrand Reinhold, 1992, Vol 1, P 77.
- [26] Kerr G. T, J. Phys. Chem, 1996, Vol 70, P 1047.
- [27] Kim, G. J. et Ahn, W. S., Zeolites, 1991, Vol 11, P 745.
- [28] Gora L., Thompson R. W., Zeolites, 1995 Vol 15, P 526.
- [29] D.W. Breck, „Zeolites Molecular Sieves-Structure Chemistry and Use“, John Wiley. Interscience, New York, 1974.

- [30] C. H. Ruscher, N. Salman, J-Chr. Buhl, W. Lutz; Relation between growth-size and chemical composition of X and Y type zeolites; Germany; *Microporous and Mesoporous Materials* 2006 Vol 92 P 309.
- [31] F. Hamidi « Synthèse et Caractérisations Physico-Chimiques des Zéolithes de type A, X et Y ». Thèse de Magister, Université d'Oran.
- [32] C. S. Cundy, P. A. Cox, "The Hydrothermal Synthesis of Zeolites", *Chemical Reviews*, 2003, Vol 103, P 331-663.
- [33] E. Yousefi, C. Falamaki; Intensive mechanical pre-treatment of hydrogel in zeolite synthesis: X zeolite synthesis system case study; Iran; *Chemical Engineering Journal* 2013, Vol 221, P 247–253.
- [34] Otmane Fatima, M., Effet des paramètres de synthèse sur les propriétés des zéolithes de type Y et LTA. 2011.
- [35] Hafid, B., Préparation et caractérisation de catalyseurs à base de zéolithes dopées avec du cuivre, fer et nickel, 2014.
- [36] J. B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus, I. Kiricsi, "Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials", DecaGen Ltd., Szeged, 1998.
- [37] H. Van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen (Eds), « Introduction to Zeolite Science and Practice », Elsevier, 2001.
- [38] O. Talu, *Gas purification and separation*, 1996, Vol 10, Ed 3, P 149.
- [39] M. E. Davis, *Micropor. Mesopor. Mater.* 1998, Vol 21, P 173-182.
- [40] DWYER F. G., "Catalysis of Organic Reactions", Ed. Moser W. R., Dekker M., New York, 1981, Vol 39.
- [41] CHEN N. Y., GARWOOD W. E., DWYER F. G., "Shape Selective Catalysis in Industrial Applications", Dekker M. Inc., New York, 1989.
- [42] M. Zaarour, B. Dong, I. Naydenova, R. Retoux, S. Mintova, Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, Vol 189, P 11–21.
- [43] <https://stringfixer.com/fr/Zeolites>.
- [44] <https://www.sercalia.com/fr/zeolite-naturelle>.
- [45] T. Maesen, B. Marcus, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2001, Vol 136.

- [46] Menad K, Feddag A, Rubenis K Rasayan Journal Chemical, 2016, Vol 9, Ed 4, P 788.
- [47] Jérémy Dhainaut. Vers l'identification d'inhibiteurs de croissance pour la synthèse de cristaux de zéolithes de taille nanométrique. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2012.
- [48] K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds". Sixth Edition. John Wiley & Sons, Inc 2009.
- [49] R. Kamel, Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques du $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ (M = Sr et Ce), Université Mouloud, 2008.
- [50] Jang S.B., Han, Y.W., Kim ; Y., JKCSEZ, 1994, Vol 38, P 339.
- [51] Adams, J.M., Haselden, D.A.; Hewat, A.W.; JSSCBI, 1982, Vol 44, P 245.
- [52] FLANIGEN, E. M., KHATAMI, H., & SZYMANSKI, H. A. Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks. Advances in Chemistry, 1974, P 201–229.

Annexes

Framework Type LTA

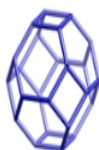
Framework [i](#)

Cell Parameters:	cubic	P m -3 m (#221)	
	a = 11.9190 Å	b = 11.9190 Å	c = 11.9190 Å
	$\alpha = 90.000^\circ$	$\beta = 90.000^\circ$	$\gamma = 90.000^\circ$
	Volume =	1693.2 Å ³	
	R _{DLS} =	0.0026	

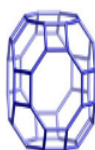
Framework density (FD _S):	i	14.2 T/1000 Å ³
Topological density:	i	TD ₁₀ = 641 TD = 0.533333
Ring sizes (# T-atoms):		8 6 4
Channel dimensionality:	i	Topological (pore opening > 6-ring): 3-dimensional
Maximum diameter of a sphere:	i	
that can be included		11.05 Å
that can diffuse along		a: 4.21 Å b: 4.21 Å c: 4.21 Å
Accessible volume:		21.43 %
Secondary Building Units:	i	8 or 4-4 or 6-2 or 6 or 1-4-1 or 4
Composite Building Units:	i	



d4r (t-cub)



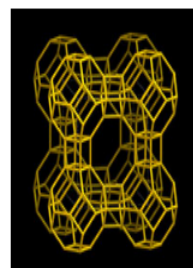
sod (t-toc)



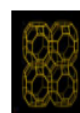
ita (t-grc)

Natural Tiling [i](#) t-cub t-grc t-toc

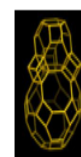
Framework images
(click on icon for larger image)



Viewed along [100]



framework, showing the alpha cages



alpha-cage, sodalite cage and 4MR



projection along [100]

Year code assigned 1978
Data last updated Jul 1, 2007

Copyright © 2017 Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC)

Powder Pattern for Linde Type A, Hydrated (LTA)

HKL list

h	k	l	2 θ	d	I(rel)
2	0	0	7.178	12.3050	100.00
2	2	0	10.158	8.7009	51.31
2	2	2	12.449	7.1043	31.82
4	0	0	14.384	6.1525	0.55
4	2	0	16.093	5.5030	20.30
4	2	2	17.641	5.0235	2.44
4	4	0	20.397	4.3505	3.60
5	3	1	21.342	4.1598	2.09
6	0	0	21.648	4.1017	10.62
4	4	2	21.648	4.1017	22.78
6	2	0	22.835	3.8912	1.19
6	2	2	23.965	3.7101	44.34
4	4	4	25.048	3.5521	0.72
6	4	0	26.089	3.4128	10.12
6	4	2	27.092	3.2886	41.01
7	3	1	27.822	3.2039	0.07
8	0	0	29.002	3.0763	0.44
8	2	0	29.915	2.9844	19.92
6	4	4	29.915	2.9844	19.70
6	6	0	30.803	2.9003	2.27
8	2	2	30.803	2.9003	5.38
7	5	1	31.455	2.8417	0.00
6	6	2	31.669	2.8230	0.19
8	4	0	32.515	2.7515	9.34
7	5	3	33.136	2.7013	0.09
8	4	2	33.341	2.6852	3.00
6	6	4	34.149	2.6234	27.06
9	3	1	34.744	2.5798	0.13
8	4	4	35.717	2.5117	4.73

Résumé:

Les zéolithes sont des matériaux microporeux cristallisés formés de tétraèdres AlO_4 et SiO_4 , en fonction de l'arrangement de ces tétraèdres différentes structures de zéolithe peuvent être formées avec des propriétés très intéressantes, permettant des applications dans différents domaines : absorption, échange d'ions, catalyse...

Le but de notre travail était la synthèse et la caractérisation de la zéolithe A de type LTA de formule : $M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] Z H_2O$, avec un diamètre de pore inférieur à 2 nm, différents échantillons ont été synthétisés en faisant varier les paramètres de synthèse, puis caractérisés par la diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et l'analyse thermogravimétrique, les résultats obtenus montraient la présence de la zéolithe A de type LTA.

Abstract:

Zeolites are crystallized microporous materials formed of tetrahedrons AlO_4 and SiO_4 depending on the arrangement of these tetrahedrons different zeolite structures can be formed with very interesting properties. This materials can be used in different applications like : absorption, ions exchange, catalysis...

The aim of our work was the synthesis the characterization of the zeolite A type LTA formula:

$M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] Z H_2O$ with a pore diameter inferior to 2 nm. Different samples were synthesized, with different synthesis parameters, and then characterized by X-ray diffraction, Fourier Transform InfraRed spectroscopy, Thermal Gravimetric Analysis, the results obtained showed the presence of zeolite A type LTA.

المخلص:

الزيوليت عبارة عن مواد مسامية دقيقة متبلورة تتكون من رباعي الوجوه AlO_4 و SiO_4 اعتمادا على الترتيب يمكن تشكيل هياكل الزيوليت المختلفة رباعية الوجوه هذه بخصائص مثيرة للاهتمام، تسمح بالتطبيقات في مجالات مختلفة : تحفيز، التبادل الايوني، الامتصاصي ...

كان هدف من عملنا هو توليف و توصيف الزيوليت A من نوع LTA من الصيغة:

$M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] Z H_2O$ ، مع قطر مسام اصغر من 2 نانومتر، تم تصنيع عينات مختلفة عن طريق تنويع في مقاييس توليف ثم تميزت بحيود الاشعة السينية والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء والتحليل الحراري الوزني، وأظهرت النتائج التي تم الحصول عليها وجود الزيوليت A من نوع LTA .