



Revoir

Les zéolites comme porteurs de nano-engrais : des structures et Principes des perspectives et des défis

Vinayak Sharma ^{1,2} , Bilal Javé ^{1,2} , Hugh Byrne ² , James Curtin ³ et Furong Tian ^{1,2,*}

¹ School of Food Science Environmental Health, Technological University Dublin, City Campus, Grangegorman, D07 ADY7 Dublin, Irlande

² FOCAS Research Institute, Technological University Dublin, City Campus, Camden Row, D08 CKP1 Dublin, Irlande

³ College of Engineering and Built Environment, Technological University Dublin, City Campus, Bolton Street, D01 K822 Dublin, Irlande

* Correspondance : furong.tian@tudublin.ie

Résumé : Le monde est confronté à d'immenses défis en termes de sécurité alimentaire, en raison des impacts combinés d'une population toujours croissante et de l'adversité du changement climatique. Pour tenter de contrecarrer ces facteurs, des systèmes intelligents d'apport de nutriments, notamment des nano-engrais, des additifs et des revêtements de matériaux, ont été introduits pour augmenter la productivité alimentaire afin de répondre à la demande alimentaire croissante. L'utilisation de nanoporeurs dans les pratiques agricoles pour une agriculture durable contribue à atteindre jusqu'à 75 % d'apport de nutriments pendant une période prolongée afin de maintenir la disponibilité des nutriments dans le sol pour les plantes dans des conditions de sol défavorables. Dans ce contexte, les zéolites de type tamis et la diversité de leurs morphologies structurales ont suscité un intérêt croissant ces dernières années. Les zéolites nanoporeuses artificielles, également appelées aluminosilicates, sont définies sur la base de la présence de micropores (<2 nm), méso-(2 à 50 nm) et macropores (> 50 nm), qui peuvent être utilisés comme supports d'engrais. en raison de leurs propriétés d'échange d'ions et de leurs capacités d'adsorption améliorées. Dans cette étude, nous fournissons un aperçu détaillé de la production et de l'optimisation de structures hiérarchiques de zéolites dans la gamme de taille allant du micro au nanomètre, ainsi que des différentes approches descendantes et ascendantes qui ont été utilisées pour synthétiser des zéolites avec une grande surface, une taille de pores réglable et une stabilité thermique élevée, ce qui en fait un excellent candidat pour une utilisation en agronomie. L'apport de pesticides, d'insecticides et d'engrais en les chargeant dans des nano-zéolites pour gérer la production agricole sans perturber la santé des sols est discuté, ainsi que les perspectives futures des zéolites dans le maintien perpétuel de la productivité des sols.

Mots-clés : nano-zéolites techniques ; engrais à libération contrôlée; effets toxiques



Citation : Sharma, V. ; Javé, B. ; Byrne, H. ; Curtin, J. ; Tian, F. Zéolites comme Transporteurs de nano-engrais : à partir de Structures et principes des perspectives et des défis. Appl. Nano 2022, 3, 163-186. <https://doi.org/10.3390/applnano3030013>

Rédacteur académique : Johann Michael Kohler

Reçu : 1er juillet 2022

Accepté : 12 septembre 2022

Publié : 19 septembre 2022

Note de l'éditeur : MDPI reste neutre en ce qui concerne les revendications juridictionnelles dans les cartes publiées et les affiliations institutionnelles.



Copyright : © 2022 par les auteurs.

Licencié MDPI, Bâle, Suisse.

Cet article est un article en libre accès distribué selon les termes et conditions des Creative Commons

Licence d'attribution (CC BY) (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

La demande alimentaire mondiale augmente rapidement en raison de l'augmentation rapide de la population mondiale, qui devrait atteindre 9,6 milliards d'ici 2050. On estime que la production céréalière annuelle devrait augmenter de 70 % pour répondre à la demande alimentaire de la population mondiale. L'augmentation [1,2]. Au cours des dernières décennies, l'utilisation intensive de produits agrochimiques a amélioré la productivité agricole, mais a également compromis la santé humaine et celle des sols, perturbant les approvisionnements alimentaires en raison de la réduction du rendement agricole [3]. À l'heure actuelle, les engrais contribuent à améliorer 50 % de la production agricole totale, mais l'augmentation de la dose d'engrais ne garantit pas toujours une augmentation de la production et du rendement des cultures. Ces pratiques agricoles nécessitent une utilisation excessive de nutriments tels que N, P, K, Ca, Mg, Fe, Zn, Mo et B pour améliorer la fertilité et la productivité des sols, mais peuvent conduire à une contamination des sols [4]. Malgré l'utilisation accrue d'engrais, le taux d'élimination des éléments nutritifs du sol est beaucoup plus élevé, ce qui entraîne un bilan net négatif des éléments nutritifs du sol d'environ 10 millions de tonnes et une perte économique généralisée pour les agriculteurs [4]. Les carences nutritionnelles constituent un problème contemporain majeur. Les nutriments contenus dans les engrais chimiques ne sont pas facilement disponibles pour les plantes.

utilisez aussi peu que la moitié de ce qui est appliqué [5]. De plus, la plupart des macronutriments sont insolubles dans le sol et les fractions non utilisées s'écoulent, contribuant ainsi à la pollution du sol et de l'eau. La surutilisation d'engrais chimiques entraîne des gains à court terme en termes d'augmentation du rendement ou de la production des cultures, mais entraîne des effets néfastes à long terme sur l'écosystème.

La plupart des pays en développement et sous-développés ne disposent pas de législation appropriée pour l'utilisation des engrais chimiques. Dans la plupart des cas, les engrais chimiques sont pulvérisés ou pulvérisés sur les plantes sans tenir compte des conditions nutritionnelles de la plante ou du sol. En raison de stratégies non ciblées d'application d'engrais conventionnels, les quantités de nutriments atteignant la plante sont bien inférieures à celles perdues par lessivage et déversement des champs agricoles vers les plans d'eau et le sol. Les autres défis liés à l'utilisation d'engrais conventionnels comprennent les pertes économiques, les impacts environnementaux, notamment la microflore endommagée, la perturbation des réseaux trophiques terrestres qui entraînent des mutations génétiques, les changements dans l'écologie des écosystèmes, la réduction de la fixation de l'azote et l'augmentation du nombre d'agents pathogènes et de ravageurs qui finissent par affecter la flore du sol. et la faune [6].

Les défis liés aux carences en nutriments peuvent potentiellement être résolus grâce à des solutions basées sur la nanotechnologie, et en ciblant spécifiquement l'apport de nutriments au moyen de matériaux fabriqués à l'échelle nanométrique. Les nanomatériaux ont le potentiel de révolutionner le secteur agricole en modifiant le système alimentaire, en améliorant le rendement des cultures, en préservant l'équilibre écologique et en favorisant la durabilité environnementale [7]. Grâce à leur petite taille, leur grande surface, leur solubilité et leur mobilité élevées, ces particules peuvent être bien dispersées dans le sol et se diffuser facilement à travers les membranes cellulaires végétales par traitement du sol ou foliaire. Les nanoparticules (NP) peuvent facilement se déplacer dans les plantes, favorisant la libération de nutriments grâce aux nano-engrais, et peuvent également offrir une meilleure protection grâce aux nano-pesticides et aux nano-herbicides.

Les aluminosilicates poreux appelés zéolites sont de bons candidats pour être utilisés comme transporteurs de nutriments. Ils sont naturels ou peuvent être synthétisés chimiquement, leur porosité pouvant être ajustée à l'échelle nanométrique, en fonction des exigences de l'application. Les zéolites naturellement disponibles comprennent la clinoptilolite, la mordenite (MOR), l'érierite, la phillipsite, l'analcite, le type A (LTA), la chabazite (CHA), la structure bêta (BEA), la sodalite (SOD), etc. Ils ont des tailles de pores, des propriétés d'échange d'ions et des densités apparentes différentes [8]. D'autre part, les zéolites synthétiques sont préparées en utilisant différentes méthodologies (assistées par un gabarit, sans gabarit, traitement hydrothermal, etc.), avec l'avantage que leur taille, leur forme et d'autres propriétés physicochimiques peuvent être modifiées [9].

Les propriétés uniques des zéolites permettent l'introduction prolongée et contrôlée des nutriments nécessaires tels que le potassium, l'ammonium et les phosphates dans le sol [10]. Des études ont également montré que les zéolites servent de sources de nutriments à libération lente lorsqu'elles sont préchargées en ammonium-azote ($\text{NH}_4 = \text{N}$) et en fer (Fe^{2+}), puis sélectionnées comme composants dans des milieux hors sol [11]. Afin de minimiser le lessivage et la volatilisation des nitrates, des engrais à libération lente contenant des zéolites sont nécessaires pour répondre à la demande croissante en azote du sol [12]. Les zéolites naturelles et synthétiques sont étudiées pour leur capacité à charger des engrais et à être utilisées comme molécules d'administration [13,14].

Autres articles de synthèse décrivant l'utilisation de zéolites en agriculture, y compris l'utilisation de zéolites en complément des engrais [15], les zéolites améliorant la santé des sols, la productivité des cultures et la sécurité de l'environnement [16], les composites à base de zéolite comme engrais à libération lente [17], et les applications des zéolites en agriculture et dans d'autres utilisations potentielles [18] ont récemment été examinées. Cette revue décrit les caractéristiques de performance des zéolites en tant que systèmes de distribution de nutriments, approfondissant la compréhension de ce que sont les nano-zéolites et de leurs méthodologies de synthèse associées, et comment les propriétés physicochimiques des nano-zéolites telles que la taille, la porosité et la stabilité thermique peuvent être pleinement exploitées. dans l'agriculture en tant que transporteurs de nutriments, de pesticides pour une distribution améliorée et leurs effets à long terme par rapport aux engrais conventionnels.

2. Apport intelligent de nutriments : les nano-engrais et leur mode d'action

Les nano-engrais fonctionnent comme des engrais intelligents qui sont soit modifiés, soit synthétisés à partir d'engrais traditionnels et de matériaux en vrac. Ils sont de trois types différents :

à partir d'engrais traditionnels et de matériaux en vrac. Ils sont de trois types différents :

iii. l'échelle nanométrique (nanoparticules de silice, de fer, etc. qui contiennent des nutriments) ;
 Revêtements à l'échelle nanométrique (engrais recouverts de matériaux à l'échelle

Applications techniques et techniques. Les nanoparticules ont le potentiel d'agir comme vecteurs. La nanotechnologie dans le

Sur une grande surface, la libération contrôlée de formulations nutritives pour correspondre aux modèles d'absorption des nano-engrais présente des avantages par rapport aux méthodes agrochimiques de routine en raison de leur grande surface.

avantages (Figure 1) en raison de leurs propriétés physico-chimiques, notamment

milieux, leur taille et leur biocompatibilité, ce qui contribue à augmenter leur durée de conservation dans le sol.

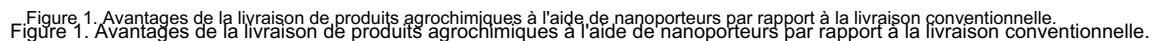
ce qui permet un mélange efficace de la solution d'engrais. Engrais ordinaires, s'ils sont utilisés en excès, ce qui permet un mélange efficace de la solution d'engrais. Les engrais ordinaires, s'ils sont utilisés en excès,

peut avoir des effets néfastes sur l'homme. Cependant, l'utilisation de ces molécules d'administration peut avoir des effets nocifs sur les humains. Cependant, l'utilisation de ces molécules d'administration aide

pour atténuer les effets drastiques des engrais ordinaires [19]. L'encapsulation des engrais pour atténuer les effets drastiques des engrais ordinaires [19]. L'encapsulation des engrais.

car la libération contrôlée protégera non seulement l'ingrédient actif, mais affectera également le pour la libération contrôlée

taux de diffusion, les interactions des



plantes ne qu'elles peuvent libérer pour élargir leurs racines dans le sol et la sève végétale qui augmente la

La disponibilité des nutriments dans les cultures et empêcher la perte de nutriments due à la dénitrification, la volatilisation et le

Les copolymères peuvent modifier les caractéristiques de la réaction de pyrolyse en favorisant la formation de produits aromatiques et en réduisant la volatilité et le lessivage [21]. Le revêtement de surface des nanoparticules avec divers biocorps, disponibilité des nutriments dans les cultures et empêche la perte de nutriments due à la dénitratation, les polymères naturels aident à ralentir la libération de

composés ; alternativement, la surface peut être

poreuses afin qu'une partie de leur contenu nutritif puisse être conservée pendant une période plus longue.

les polymères compatibles aident à ralentir la libération des composés ; alternativement, la surface. Le taux de libération des éléments nutritifs requis par les engrais à libération lente (SRF) est différent, selon

peut être rendu plus poreux afin qu'une partie de la teneur en éléments nutritifs puisse être conservée plus longtemps en fonction des besoins des cultures. Le groupe de travail du comité européen de normalisation a

Si le critère de libération des éléments nutritifs (pour les engrais à libération lente (SRF) est différent, le critère défini pour les SRF selon lequel pas plus de 15 % des éléments nutritifs sont libérés dans les 24 heures,

en 5 % restants dans les 28 jours suivant l'application de l'engrais [22].

A graph showing the release profile of a drug over time. The y-axis is labeled 'Release' and the x-axis is labeled 'Time'. The curve starts at the origin, remains at zero for a short period (LAG), then rises linearly (LINEAR RELEASE), and finally levels off (DECAY). A dashed line indicates the failure point where the release rate drops to zero.

Les nanoparticules telles que les zéolites ont une capacité d'adsorption élevée pour accumuler N, P, Les éléments nutritifs tels que les zéolites ont une capacité d'adsorption élevée pour accumuler les nutriments N, P, K et S des solutions précurseurs en raison de leur structure poreuse. Ils ne contiennent pas seulement des canaux et des pores, mais ont également des sites de fixation pour les ions. Ils ne contiennent pas seulement ils portent transporter les nutriments, mais facilitent également une libération prolongée par rapport aux nutriments nus les nutriments, transportent également les nutriments, mais facilitent également une libération prolongée par rapport aux nutriments nus fournis aux plantes. L'efficacité améliorée de l'utilisation des micronutriments grâce au supplément de zéolite fourni aux plantes. L'efficacité améliorée de l'utilisation des micronutriments grâce à la supplémentation en zéolite, la mentalité est également rapportée dans de nombreuses études [22-26, 27]. L'amélioration de la disponibilité de la nutrition, est également rapportée dans de nombreuses études [22-26, 27]. L'amélioration de la disponibilité de la nutrition, les éléments nutritifs présents dans le sol avec l'application de zéolites faciliteront en fin de compte l'amélioration des éléments nutritifs pour les plantes. L'application de zéolites faciliteront en fin de compte une meilleure disponibilité des éléments nutritifs pour les plantes.

[illegible]

cadre accessible aux espèces étrangères. Des conditions hydrothermales appropriées peuvent conduire à la cristallisation des zéolites, reliant les tétraèdres d'Al (Si) (blocs de construction primaires) en un

[illegible]

où M est un cation charpentier supplémentaire de valence n, et x et y sont les valeurs de molaire où M est un cation charpentier supplémentaire de valence n, et x et y sont les valeurs de molaire concentrations d'Al et de Si, respectivement, dans la structure zéolithique. Z est la concentration molaire d'Al et de Si, respectivement, dans la structure zéolithique. Z est la concentration molaire d'Al et de Si, respectivement, dans la structure zéolithique. En raison de leurs propriétés physicochimiques uniques, les zéolites ont trouvé une ration de H₂O [4]. En raison de leurs propriétés physicochimiques uniques, les zéolites ont trouvé une ration de H₂O [4]. En raison de leur gamme diversifiée d'applications, comme dans la purification de l'eau [29], les produits chimiques et radioactifs, une gamme diversifiée d'applications, comme dans la purification de l'eau [29], les produits chimiques et radioactifs, comme dans la purification de l'eau [29], les produits chimiques et radioactifs, chimiques et radioactifs [30], les catalyseurs dans les réactions organiques [31], assainissement des déchets chimiques et radioactifs [30], les catalyseurs dans les réactions organiques [31], assainissement des déchets maintiens de pesticides et herbicides [35], catalyseurs dans les réactions organiques [31], pesticides et herbicides agents de gestion, etc. [32].

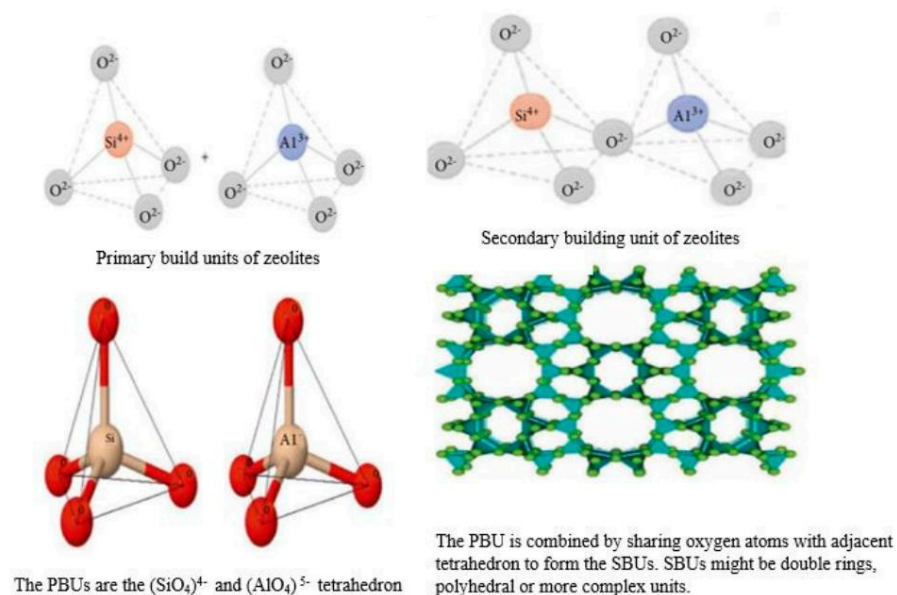


Figure 3. Structures des charpentes zéolitiques. Reproduit de [33].

Figure 3. Structures des charpentes zéolitiques. Reproduit de [33]

Les zéolites sont principalement classées selon leur rapport silice/aluminium dans les catégories

suivantes: [27] :

Les zeolinites sont principalement classées selon leur rapport silice/aluminium dans les catégories suivantes :

1. Zeolite à faible rapport Si-Al (1–1,5) : zeolite 4A, X, UZM-4 et UZM-5, etc.

1. Zeolithe à faible rapport Si-Al (1-1,5) : zeolite 4A, X, UZM-4 et UZM-5, etc.
2. Zeolithe à rapport Si-Al intermédiaire (2-5) : mordenite, type LTA, etc.
3. Zeolithe à rapport Si-Al élevé (10 à plusieurs milliers) : ZSM-5, ZSM-12, etc.
2. Zeolithe à rapport Si-Al intermédiaire (2-5) : mordenite, type LTA, etc.

[illegible]

Industrie : catalyse (forme sélective, catalyseur acide, etc.), adoucisseurs d'eau en blanchisserie
détergents [35], purification et séparation des composés volatils [36].

- Horticulture : amendement des sols herbeux [37], expériences hydroponiques et serres.

• Agriculture : transporteur de nutriments [38], fumier organique [39] et amendements du sol [40] • Applications environnementales : décontamination, applications de radionucléides [41], traitement des eaux usées. traitement de l'eau (élimination des métaux lourds et de l'ammoniac, etc.) • Aquaculture : filtration de l'ammoniac dans les écloseries de poissons et comme média biofiltrant. • Industrie pharmaceutique : pour l'élimination des toxines [42] et dans les systèmes d'administration de médicaments, applications biomédicales, notamment l'ingénierie tissulaire, le pansement des plaies, etc. [43].

Ces matériaux peuvent être utilisés comme supports, avec des propriétés physico-chimiques et biologiques optimisées, qui peuvent pénétrer les membranes cellulaires plus facilement que les grosses molécules ; ainsi, ils peuvent être utilisés comme outils de délivrance de composés bioactifs [44]. L'utilisation potentielle des zéolites pour la libération de médicaments [45] et les applications biomédicales peut être améliorée en fournissant un support approprié aux particules de zéolite, pour garantir l'adhésion aux tissus [46] et adapter la cinétique de libération des médicaments [47]. En raison de leurs propriétés documentées d'adsorption et d'échange d'ions, les zéolites peuvent potentiellement être utilisées pour éliminer de manière rentable les polluants de l'eau, de l'air et du sol [23]. En comparant les zéolites naturelles et synthétiques, ces dernières sont préférées en raison de leurs paramètres de texture améliorés et de leurs diverses propriétés physicochimiques [48]. Parmi les zéolites naturelles, la clinoptilolite est couramment utilisée dans les applications agricoles et environnementales, et ses propriétés de sorption et d'échange peuvent être modifiées par des traitements physiques et chimiques [49,50]. Cependant, le plein potentiel des zéolites pour éliminer les contaminants toxiques et nocifs n'a pas été exploré à ce jour [51].

Les engrais jouent un rôle important dans l'agriculture ; cependant, pour améliorer davantage l'efficacité de l'utilisation des nutriments et contrôler le problème à long terme de l'eutrophisation, les nano-engrais ont été identifiés comme une voie potentielle de développement important [52]. Dans ce contexte, les zéolites ont été utilisées comme supports pour la libération lente et ciblée de macro et micronutriments essentiels aux plantes [53]. Ils réduisent les pertes d'azote dues au lessivage et permettent une libération sélective liée au temps ou aux conditions environnementales. Les zéolites nanoporeuses ont également été utilisées comme supports dans la lutte antiparasitaire, dans l'administration d'herbicides et comme capteurs dans la détection des parasites [54-56]. L'amélioration des propriétés physiques du sol, en réduisant la densité apparente, ce qui, à son tour, améliore la capacité de rétention d'eau et la porosité du sol à l'air, est un avantage de l'application des zéolites dans les applications agricoles [39]. Les zéolites sont également considérées comme des réservoirs d'eau, retenant l'humidité du sol plus longtemps pendant les périodes sèches et permettant aux plantes de survivre dans de telles conditions. Il a été rapporté que l'amélioration du sol avec des zéolites augmente la disponibilité en eau pour les plantes de 50 % [56]. Cette propriété a été exploitée par Moritani et al. [57], de telle sorte que l'incorporation de 10 % de zéolites artificielles dans un sol sodique a entraîné une amélioration de la stabilité des agrégats humides. Différents types de zéolites naturelles (mordénite, clinoptilolite et stilbite) et de zéolites synthétiques ont démontré des changements positifs dans les propriétés du sol, lorsqu'elles sont appliquées à diverses classes de texture de sol (sableux, limoneux, argileux, etc.), y compris la teneur en eau, le taux d'infiltration et conductivité hydraulique [58].

L'augmentation de l'utilisation des zéolites entraîne une demande accrue de méthodes réalisables pour le développement de zéolites poreuses hiérarchiques. En fonction des propriétés souhaitées, telles que la taille de la zéolite, les canaux ordonnés et le diamètre des pores défini, les méthodes de synthèse peuvent être ajustées [59]. Certaines méthodes utilisées pour la fabrication de zéolites aux propriétés physico-chimiques améliorées sont discutées dans la section suivante.

4. Préparation synthétique de nano-zéolites poreuses La

réduction de la taille des matériaux poreux offre un potentiel supplémentaire pour leur utilisation dans de nombreuses applications agronomiques. Une diminution de la taille améliore la qualité des cristaux et augmente la surface, ce qui entraîne une augmentation de l'activité de surface. La fabrication des zéolites est réalisée dans un système fermé dans lequel la réaction entre les composants initiaux conduit à la nucléation et à une croissance ultérieure. Dans des conditions contrôlées, on peut atteindre une taille de cristal définie, nécessaire au transfert des nutriments. Une augmentation du nombre de noyaux entraîne une diminution de la taille des cristaux et vice versa. Il s'agit d'un processus complexe qui se déroule dans des conditions hydrothermales à haute température. Le processus démarre avec un hydrogel alumine-silicate qui provient de l'action combinée de

agents minéralisants et directeurs de structure (SDA), qui présentent un arrangement d' AlO_4 – et de SiO_4 – autour des espèces modèles chargées.

Les paramètres suivants sont liés à la formation des zéolites : (i) agents structurants ou additifs organiques ; (ii) type de précurseur et suspension de synthèse ; (iii) source initiale de silicium et d'aluminium ; et (iv) les conditions de synthèse (température, pression, durée, etc.) ; et (v) méthodes de chauffage (sonication, micro-ondes, conventionnel). Ici, l'objectif de la synthèse est basé sur l'application de zéolites comme molécule porteuse avec une taille de particule comprise dans la plage nanométrique (1 à 1 000 nm) et une structure de pores définie, basée sur la présence de micropores (<2 nm), de mésopores (2–50 nm) et les macropores (>50 nm) [60].

4.1. Zéolites microporeuses

Les zéolites microporeuses sont largement utilisées dans l'industrie comme catalyseurs hétérogènes et catalyseurs acides solides dans les domaines du raffinage du pétrole et de la pétrochimie [61]. Le diamètre des micropores est généralement inférieur à 2 nm. La synthèse de ces zéolites est essentiellement réalisée par la voie hydrothermale conventionnelle, dans laquelle un gel alumine-silicate est administré lors du traitement hydrothermal à 60–200 °C pendant 1 à 20 jours [62]. Des zéolithes Lind de type A (LTA) à micropores sont synthétisées à température ambiante pendant 3 jours. Le processus a été encore optimisé dans lequel le gel initial a été chauffé à 35–65 °C pour produire des cristaux d'une taille de 30 à 400 nm [63]. Les zéolites de type FAU ont été fabriquées par Huang et al. à travers un processus en trois étapes, qui comprenait un vieillissement à température ambiante pendant 24 h, suivi d'une cristallisation à 38 °C pendant 24 h et à 60 °C pendant 48 h. Des nano-zéolites d'une taille d'environ 30 à 110 nm ont été produites en faisant varier les ratios d'eau [64]. La nucléation à basse température suivie d'une cristallisation à haute température a été utilisée pour synthétiser une zéolite Y microporeuse de 120 à 200 nm [65].

Les zéolites de type Lind NaA ont été préparées en utilisant un matériau source pur, comme proposé par Majeed et al. [65], comprenant trois solutions : gel d'ensemencement, gel de base et gel global. L'optimisation d'un tel processus nécessitait le mélange de la solution A (silice) et de la solution B (alumine), suivi d'un chauffage pendant une nuit à 100 °C et d'une calcination à 500 °C pendant 3 h. Les zéolites préparées avec succès ont atteint une cristallinité de 97,6 %, le rapport Si/Al étant de 1,03, la surface spécifique de 581,21 m²/g, la taille des pores de 0,45 nm et un diamètre moyen de particules de 74 nm. Une étude détaillée des conditions ambiantes et de la cinétique de nucléation lente lors de la formation de zéolites de type FAU avec micropores [66] a été menée par Valtchev et al. Ils ont expliqué les étapes complètes de nucléation et de cristallisation qui ont dirigé la formation de 100 à 300 nm d'agrégats sphériques qui ont ensuite été construits par 10 à 20 nm de cristaux, fournissant ainsi de nouvelles informations sur la formation de zéolite à température ambiante. Un matériau microporeux de type EDI a été synthétisé en utilisant des cations tétraméthylammonium comme modèle et un complexe cuivre-amine comme co-modèle [67].

L'influence de différents paramètres sur la taille et le degré de cristallinité a été étudiée. Il a été observé que l'ajout unique de cations cuivre ou d'ammoniac conduit à la formation de zéolites FAU, alors qu'une combinaison des deux matériaux génère des cristaux poreux de type EDI. L'étape clé a été l'ajout de complexes de cuivre $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ pendant la période de vieillissement, ce qui a favorisé la cristallisation et la stabilisation de la matrice sol-gel même à haute température. L'application de complexes métal-amine dans la synthèse ouvre la possibilité d'obtenir de nouvelles formes, telles que carrées, planes ou linéaires, et ils portent également une charge positive élevée pour l'interaction anionique des silicates.

Malgré de nombreuses applications, leurs micropores relativement petits et de taille singulière limitent souvent le transport de masse vers et depuis les sites actifs, limitant ainsi l'applicabilité de ces zéolites. Leurs dimensions les font souffrir de limitations de diffusion importantes [68]. Le réseau microporeux rend la zéolite sensible à la cokéfaction, conduisant à une désactivation rapide, une faible accessibilité aux réactifs et des sous-produits indésirables dus aux réactions secondaires [69,70]. Les modifications de la structure de la zéolite sont nécessaires pour générer des pores améliorés afin que les molécules puissent facilement diffuser vers l'intérieur et l'extérieur à travers le canal actif.

hiérarchiques

es à deux niveaux de porosité mesopore (>250 nm) et macropore (>500 nm), les différents types de structures hiérarchiques mentionnées ci-dessus sont les possibilités les plus représentatives pour la fabrication de matériaux à porosité hiérarchisée. Les différents types de structures hiérarchisées ont été classés en fonction de la méthode de fabrication et de la structure des unités de base. Les structures hiérarchisées peuvent être classées en deux types : les structures hiérarchisées à base de matériaux cristallins et les structures hiérarchisées à base de matériaux amorphes. Les structures hiérarchisées à base de matériaux cristallins sont classées en deux types : les structures hiérarchisées à base de matériaux cristallins et les structures hiérarchisées à base de matériaux amorphes. Les structures hiérarchisées à base de matériaux amorphes sont classées en deux types : les structures hiérarchisées à base de matériaux amorphes et les structures hiérarchisées à base de matériaux cristallins. Les structures hiérarchisées à base de matériaux cristallins et les structures hiérarchisées à base de matériaux amorphes ont été classées en deux types : les structures hiérarchisées à base de matériaux cristallins et les structures hiérarchisées à base de matériaux amorphes. Les structures hiérarchisées à base de matériaux cristallins et les structures hiérarchisées à base de matériaux amorphes ont été classées en deux types : les structures hiérarchisées à base de matériaux cristallins et les structures hiérarchisées à base de matériaux amorphes.

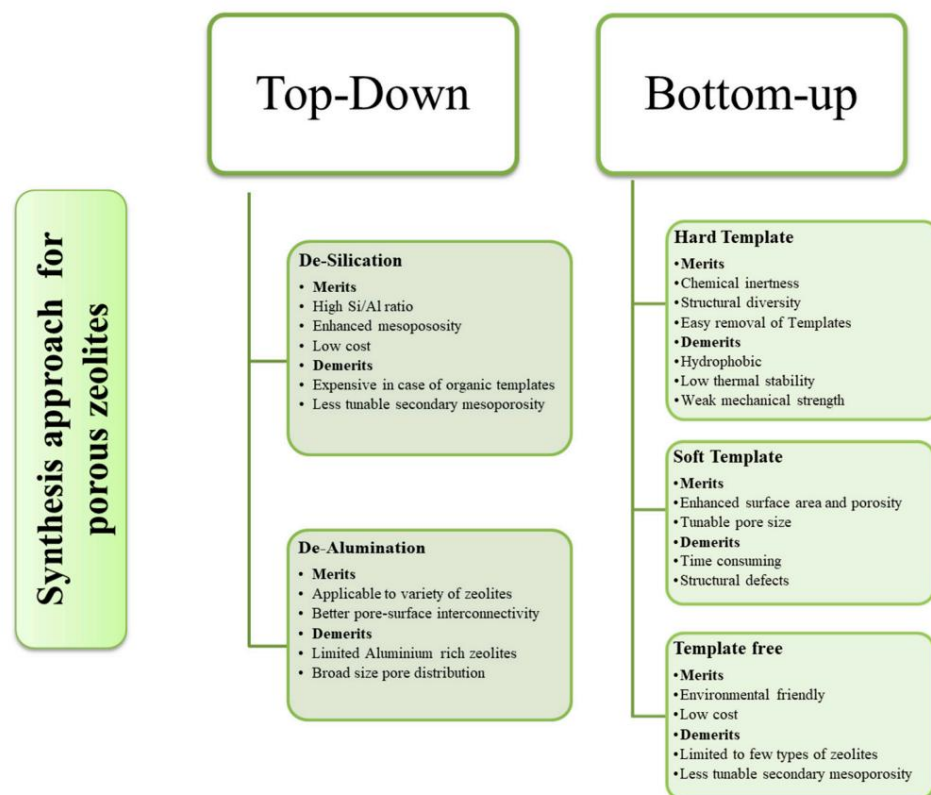


Figure 4. Avantages et inconvénients des stratégies ascendantes et descendantes pour la synthèse des zéolites poreuses.

La méthodologie de synthèse joue un rôle crucial dans la formation de zéolithes hiérarchiques [71]. Les types de zéolite BEA, MOR, LTA, CHA et MFI sont synthétisés en utilisant des matières premières (telles que le kaolin, la diatomite et les cendres de charbon), ce qui donne des structures (telles que le kaolin, la diatomite et les cendres de charbon), ce qui donne des structures mésoporeuses ayant une taille de pores de 7 à 50 nm [72]. Des méthodes de synthèse faciles ont été explorées, réduisant le coût de la synthèse, mais rendant également le processus respectueux de l'environnement [73]. La zéolite α (ZSM) et la zéolite β (ZSM) ont été synthétisées à l'aide de tensioactifs cationiques (TMAOH), l'hydroxyde de tétrapropylammonium (TPAOH) et des tensioactifs anioniques tels que le chlorure de poly diallyl diméthylammonium [50]. L'analyse de la taille des pores des zéolithes résultantes a révélé leur caractère mésoporeux. Les tailles de pores allant de 5 à 40 nm. L'utilisation de tensioactifs et cationiques améliore la porosité, mais augmente également le coût de production [74]. L'utilisation de tensioactifs rendent le processus hautement contrôlé par rapport aux matériaux inorganiques, mais ils sont également des protons dans la structure mésoporeuse sans échange d'ions NH_4NO_3 est une étape cruciale lors de l'utilisation de NaOH [75].

Le pourcentage d'aluminium à l'intérieur du mélange réactionnel joue un rôle crucial dans la détermination des pores du matériau zéolitique, sur la base de la zéolite commerciale ZSM-5 avec Si pour Al variant de 15 à 1000 [76]. Lorsque le rapport Si/Al était inférieur à 15, un effet très limité sur la formation de mésopores a été observée, mais lorsque le rapport a été augmenté à 200, la formation de mésopores a été observée. Le rapport silicium/aluminium optimisé s'est avéré être

50 pour maintenir à la fois une taille de pores de 2 à 50 nm et la cristallinité des zéolites [77]. Les deux approches descendantes, c'est-à-dire la densification et la désalumination, ont été appliquées à une large gamme de types de zéolite, notamment MFI, MTW, MOR, BEA, FER, IFR, etc., pour optimiser les nouvelles structures avec des tailles de pores définies [78,79].

De nombreux modèles sont utilisés pour développer de nouvelles structures de zéolite, des propriétés avec de nouvelles topologies de structure et diverses compositions chimiques. Les propriétés physicochimiques des zéolites synthétisées sont affectées par le modèle utilisé dans la méthode. De nombreuses études fondamentales ont été réalisées pour mieux comprendre le mécanisme intime de conversion et de formation des précurseurs en présence de l'agent structurant SDA (6). Les cations tétra-alkylammonium et plusieurs amines sont couramment utilisés pour obtenir des nanocristaux de zéolite avec une taille de cristal uniforme, ce qui nécessite la distribution homogène de noyaux viables dans le système. Les cations tétraalkylammonium augmentent le rendement cristallin en maintenant la basicité élevée et en modifiant les caractéristiques texturales et morphologiques des cristaux formés [68]. Une forte concentration de SDA dans la suspension conduit à la formation de mélanges de précurseurs transparents qui sont utilisés pour synthétiser différents types de charpentes zéolithiques : (FAU), (type MFI), (SOD), (LTA) et (BEA) [80]. Les suspensions transparentes sont initiées par l'hydrolyse des alcoxydes d'Al et de Si, suivie de réactions de polymérisation et de condensation, conduisant à la formation de nanocristaux [29, 81-83].

Les stratégies ascendantes pour la production de zéolites mésoporeuses/macroporeuses hiérarchiques incluent des modifications hydrothermales modèles durs et molles [84]. Des modèles durs, généralement dotés de structures rigides telles que des nanotubes de carbone, des aérogels de carbone et du saccharose, sont introduits dans le gel précurseur car ils peuvent être facilement éliminés après synthèse pour générer de la mésoporosité. Les leviers liés à l'utilisation de sources de carbone sont : (i) ceux-ci qui sont facilement dispersés dans le gel synthétique de zéolite en raison de leur taille dans la plage nanométrique [85] ; et (ii) des restrictions sur la croissance des zéolites dans les espaces vides [86]. Pour différents types de zéolites (MFI, BEA, LTA, FAU et LTL), la stratégie des espaces confinés est généralement applicable [87-90]. Certains inconvénients liés à l'utilisation de gabarits durs sont également observés, le premier étant la séparation de phases entre le carbone hydrophobe et le gel hydrophile, qui est rectifié par la vapeur. La seconde est la combustion à haute température de composés carbonés, qui entraîne une perte de précurseur et constitue un processus coûteux. En général, une méthode de modélisation dure fournit de faibles rendements et limite la porosité générée dans la structure zéolithique.

Pour obtenir un meilleur contrôle sur la taille et la connectivité des mésopores, les modèles souples sont préférés aux modèles durs (91). Les modèles souples offrent les avantages d'être diversifiés et flexibles. La voie du modèle souple était initialement basée sur l'utilisation de petits cations et de tensioactifs qui agissent comme des SDA pour former à la fois des micro et des mésopores dans un échantillon donné. Cependant, le rendement n'a donné lieu qu'à un mélange de cristaux de zéolithe avec de la silice amorphe, par suite d'une séparation de phases. Des modèles biologiques tels que des éponges naturelles, du bois [92], des feuilles de plantes [93] et des fils bactériens [94] ont également été utilisés dans le passé.

Les zéolites synthétisées par ces méthodes ont une surface spécifique élevée, une taille de pores réglable et une stabilité thermique élevée, etc., et sont d'excellents candidats pour être utilisées en agronomie pour la distribution de pesticides, d'insecticides et d'engrais. La livraison d'agents agrochimiques avec des nanosupports présente de multiples avantages potentiels, notamment une durée de conservation améliorée, une stabilité, un taux de diffusion élevé, une exposition moindre des produits agrochimiques aux utilisateurs finaux, une absorption améliorée spécifique au site et une solubilité élevée. Ils facilitent non seulement la libération lente et prolongée, mais maintiennent également une bonne santé du sol nécessaire à la croissance des plantes. La voie des modèles est généralement considérée comme coûteuse ; cependant, cela conduit à l'effondrement partiel de la structure et nécessite un traitement post-synthèse, mais aide à obtenir de meilleures propriétés physico-chimiques de la forme, de la taille et de la porosité souhaitées avec un faible degré d'agglomération. Les défis de ce processus doivent encore être examinés plus attentivement pour ses applications dans l'industrie.

Les efforts se poursuivent pour développer des nanoparticules de zéolite de plus petite taille, avec différentes stratégies pour les zéolites microporeuses, les zéolites mésoporeuses et les zéolites macroporeuses. Les résultats de la recherche liés au type de zéolite, à la méthodologie de synthèse, à la taille des particules et à la porosité sont résumés dans le tableau 1.

Tableau 1. Méthodologies de synthèse adoptées pour les zéolites micro-, méso- et macroporeuses et leurs résultats.

Type de zéolite	La synthèse Méthodologie	La taille des particules	Porosité	Résultats de recherche	Référence
Zéolites microporeuses					
Zéolite bêta	OSDA (agent directeur de structure organique) synthèse libre.	Taille : >100 nm,	Volume microporeux : 0,16– 0,23 ^{−1} cm3g Microporeux,	Synthèse assistée par semences	[95]
ZSM-5, ZSM-8	Synthèse hydrothermale	Taille : >50 nm,	diamètre des pores : 6Ao	Synthèse hydrothermale à haute température (80–240 °C) avec différents ratios de précurseurs (Si/Al) utilisés	[96]
FAU	Synthèse organique de la température ambiante sans modèle	40 à 50 nm,	Microporeux, diamètre des pores : 0,74 nm	Temps de cristallisation jusqu'à 38 jours, où 100 à 300 nm agrégés aboutissent à la formation de cristaux de 40 à 50 nm	[70]
EMT	Suspension homogène organique sans gabarit	6–15 nm, microporeux, volume des pores : 0,28– 0,85 cm3g ^{−1}	Microporeux, taille des pores : 0,2 à 0,45 nm	Mise au point de solutions précurseurs avec cristallisation dans des conditions hydrothermales douces	[97]
Zéolite bêta, ZSM-5	Synthèse durable	50 à 100 nm,	Microporeux, volume des pores : 0,21 ^{−1} cm3g	Coût de production réduit, rendements élevés en zéolites et réduction de la pression de réaction	[98]
FAU(Y)-Type	Autoclavé la synthèse	20 à 30 nm,	Microporeux, diamètre des pores : 0,74 nm	Hydroxyde de tétra-méthylammonium (TMAOH) et le bromure de tétra-méthylammonium (TMABr) ont été utilisés comme matrices organiques	[68]
Zéolites mésoporeuses					
BEA, MOR, CHA, type MFI, ZSM-5, ZSM-34, ECR-1	Synthèse verte	50 à 100 nm	Mésoporeux, taille des pores (7–50 nm)	Matières premières durables (telles que le kaolin, la diatomite, les cendres de charbon, etc.) utilisées. Introduction d'une voie de synthèse en flux continu Optimisation des paramètres de synthèse, notamment le choix des réactifs, le rapport Si/Al et le temps de	[65]
Zéolite-A (LTA, type SOD)	Système sol-gel	200 à 600 nm,	Zéolites mésoporeuses	cristallisation Surface spécifique et volume de pores élevés obtenus	[66]
Zéolite Na-A	Méthode sol-gel	75 nm,	Mésoporeux, taille des pores : 2,8 nm	Taille des mésopores de 13 nm formées à l'aide d'hydroxyde de tétraéthylammonium (TEAOH). Temps de synthèse réduit	[69]
Bêta-H, ZSM-5-H	Cristallisation en autoclave	Bêta H : 200 à 400 nm, ZSM-5-H : 0,3 à 1 µm,	Mésoporeux, taille des pores : 5–40 nm		[100]
Type d'IMF	Assisté par la vapeur méthode de cristallisation-agrégation	0,5 à 3 µm,	Mésoporeux, taille des pores : 11-15 nm	La zéolite avec un rapport Si/Al de 5 à 20 a été synthétisée avec une double porosité en utilisant du TPAOH.	[101]
Méso-Z5	Méthode d'induction auto-assistée des semences	400 nm,	Mésoporeux, taille des pores : 10–40 nm	Des graines de silicalite-1 de taille 200 nm ont été utilisées dans un gel précurseur sans OSDA	[102]
Zéolite Y (type sodalite)	Synthèse hydrothermale	1 à 3 µm,	Mésoporeux, taille des pores : 5–15 nm	Hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH) et le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) ont été utilisés comme tensioactifs cationiques	[103]

Tableau 1. Suite

Type de zéolite	La synthèse Méthodologie	La taille des particules	Porosité	Résultats de recherche	Référence
Zéolites macroporeuses					
SAPO-34 (type CHA),	Synthèse hydrothermale	5 à 10 µm,	Macroporeux, taille des pores : 100 nm	Synthèse hydrothermale par gravure par croissance in situ avec un excès d'acide fluorhydrique. Zéolite formée avec d'excellentes propriétés catalytiques contre la conversion du méthanol en oléfine (MTO)	[104]
ZSM-5, IMF Taper	Modèle organique Synthèse hydrothermale	290-680 nm,	macroporeux, diamètre des pores : 137–300 nm	Nanoparticules de silice mésoporeuse comme modèle sacrificiel avec TPAOH (hydroxyde de tétrapropylammonium)	[105]
Zéolite TS-1 (Type IMF)	Assisté par la vapeur cristallisation (conversion sur gel sec)	TS-1 : 1,5 à 2 µm,	Macroporeux, taille des pores : 100 nm	Des nanoparticules mésoporeuses de Ti- SiO ₂ ont été utilisées comme modèles avec du TPAOH (hydroxyde de tétrapropylammonium).	[106]
ZSM-5	Médias alcalins méthode d'érosion (A-ZSM-5) Méthode de coulée de gel (G-ZSM-5)	150-200 nm	Macroporeux, Taille des pores: 2 à 100 nm	L'acrylamide monomère organique ainsi que l'agent de réticulation N-méthylène bis-acrylamide (NBAM) ont été utilisés pour le moulage du gel. Des zéolites dotées d'excellentes propriétés catalytiques ainsi que du 1,3,5- triisopropylbenzène et du n-hexadécane ont été synthétisées	[49]

La figure 5 résume la relation entre la taille des particules et la taille des pores dans les types de particules poreuses du tableau 1 : micro-, méso- et microporeuse. Quel que soit le diamètre total de la particule, elles sont classées dans ces sous-types en fonction de la taille des pores formés au cours de la méthodologie de synthèse adoptée. En général, il existe une tendance selon laquelle les particules de plus grande taille ont des pores plus grands, et vice versa, ce qui peut sembler évident ; cependant, il s'agit d'une observation importante pour déterminer des stratégies de synthèse pour une application donnée. La taille des cristaux peut varier de 10 à 1 000 nm. Les zéolites poreuses hiérarchiques avec des méso- (2 à 50 nm) et des macropores (> 50 nm) nécessitent une cristallisation avec l'utilisation de tensioactifs, de cations organiques et de modèles pour contrôler la taille des particules, ainsi que les pores formés. La présence de pores dilatés augmentera la surface ; ainsi, la capacité d'adsorption de la zéolite augmentera. La surface plus élevée offrira une capacité de chargement d'engrais plus élevée. La taille des pores et la taille des particules jouent un rôle important dans la détermination de la surface spécifique et de la structure de la nano-zéolite formée. Les relations entre la surface, la taille des pores et la taille des particules sont illustrées à la figure 5. Cependant, les pores plus petits sont préférés lorsqu'ils sont utilisés comme supports, car le solvant traversera rapidement ces pores, ce qui ne facilitera pas la libération lente de la charge. La taille réduite des nano-zéolites avec des méso et macropores grâce à des méthodes chimiques améliore leur rapport surface/masse afin de permettre une absorption accrue des nutriments par les racines.

Les méthodologies incluant la synthèse hydrothermale avec l'utilisation d'agents directeurs de structure inorganiques sont préférées et les plus courantes car elles ne nécessitent pas d'élimination à haute température des agents additifs conduisant à des perturbations de la structure de la zéolite. Les approches descendantes telles que la désalumination et la dessilication se sont également révélées efficaces, car elles conduisent à la génération de mésopores [54]. Les méthodes de synthèse telles que la cristallisation en autoclave, la cristallisation hydrothermale et le sol-gel réduisent le temps de vieillissement, sont rentables et respectueuses de l'environnement. Cependant, il reste encore des défis considérables du point de vue de la synthèse pour atteindre des dimensions moléculaires, une cristallinité et une capacité d'adsorption élevées contrôlables, ainsi qu'une attention particulière à la manière dont la croissance de la nucléation se produit et à la cinétique qui est étudiée (107).

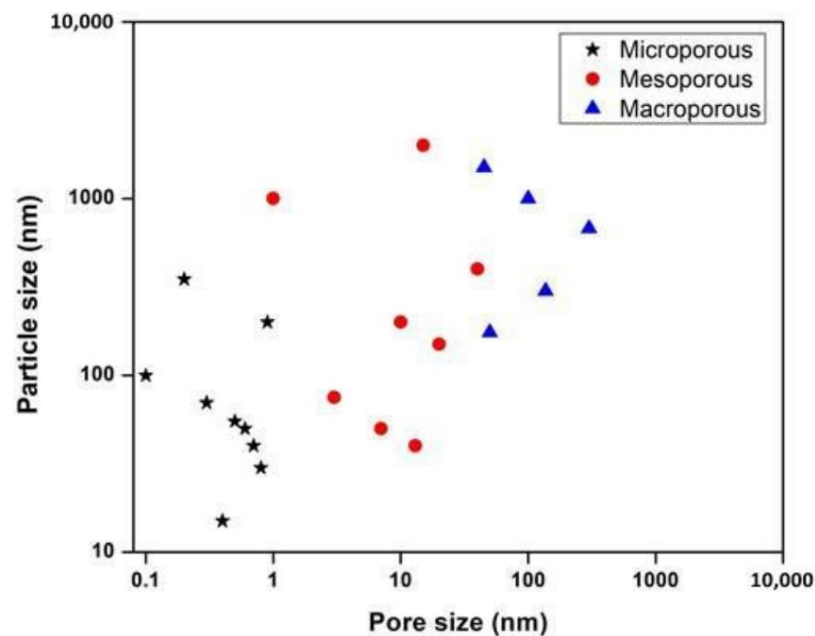


Figure 5. Graphique montrant différents types de zéolites du tableau 1, c'est-à-dire micro, méso et macroporeuses en relation avec la taille des particules et le rapport entre la taille des pores et la porosité.

5. Application de nano-zéolites comme support d'engrais Pour

maintenir un niveau adéquat de nutriments dans le sol et maintenir les ressources en eau propres, les applications d'additifs tels que les zéolites au sol sont très bénéfiques [108]. L'application des zéolites peut être réalisée par traitement du sol ou foliaire, après quoi des propriétés telles que la chimie de la surface, la taille et la concentration jouent un rôle crucial dans la détermination de la toxicité et d'autres changements probables, comme le montre la figure 6. Elles sont administrées soit par les racines, soit par pulvérisation foliaire dans les plantes. Selon l'application, les zéolites sont synthétisées et, en fonction de leur composition, elles sont utilisées en agriculture. La morphologie et la surface d'une particule jouent un rôle crucial dans la détermination de sa biocompatibilité. L'utilisation de revêtements à base de biopolymères peut améliorer l'absorption, et les temps de rétention sont également ciblés [109] ; les zéolites ont toujours été utilisées pour augmenter l'efficacité agricole [16]. Ils sont utilisés comme amendements inorganiques naturels du sol pour améliorer les propriétés physiques et chimiques du sol, telles que le maintien du taux d'infiltration, la capacité de rétention d'eau, la capacité d'échange cationique [110] et la conductivité hydraulique [62]. Il a également été rapporté que les amendements du sol utilisant des matériaux zéolitiques améliorent la capacité de rétention d'eau, ce qui peut réduire la consommation d'eau dans les activités agricoles [14].

Les zéolites ont été utilisées au Japon et aux États-Unis il y a 300 ans à diverses fins, notamment pour l'amendement des sols [111]. L'incorporation de zéolites dans le sol améliore la capacité de rétention des nutriments en influençant les propriétés physiques, chimiques et biologiques qui contrôlent la dynamique des nutriments dans le sol. Par exemple, en raison des propriétés élevées d'échange cationique des zéolites, elles présentent une sélectivité accrue de sorption de NH_4 en raison de l'attraction électrostatique entre les sites chargés négativement de la structure de la zéolite et le NH_4^+ chargé positivement. Il a été rapporté que la capacité d'échange cationique des zéolites naturelles est 2 à 3 fois plus élevée que la plupart des minéraux [112]. Les chercheurs ont également observé que les zéolithes, grâce à leur sélectivité spécifique en ammonium phosphate, potassium, zinc, sulfate, etc., peuvent absorber ce cation spécifique du fumier de ferme, des composts ou des engrais nutritifs, réduisant ainsi les pertes d'azote dans l'environnement. [13 113-115]. La capacité de rétention dépend de divers facteurs, notamment la structure de la zéolite, le rapport Si/Al, le temps de contact, la température, la taille des pores et la concentration d'autres ions.

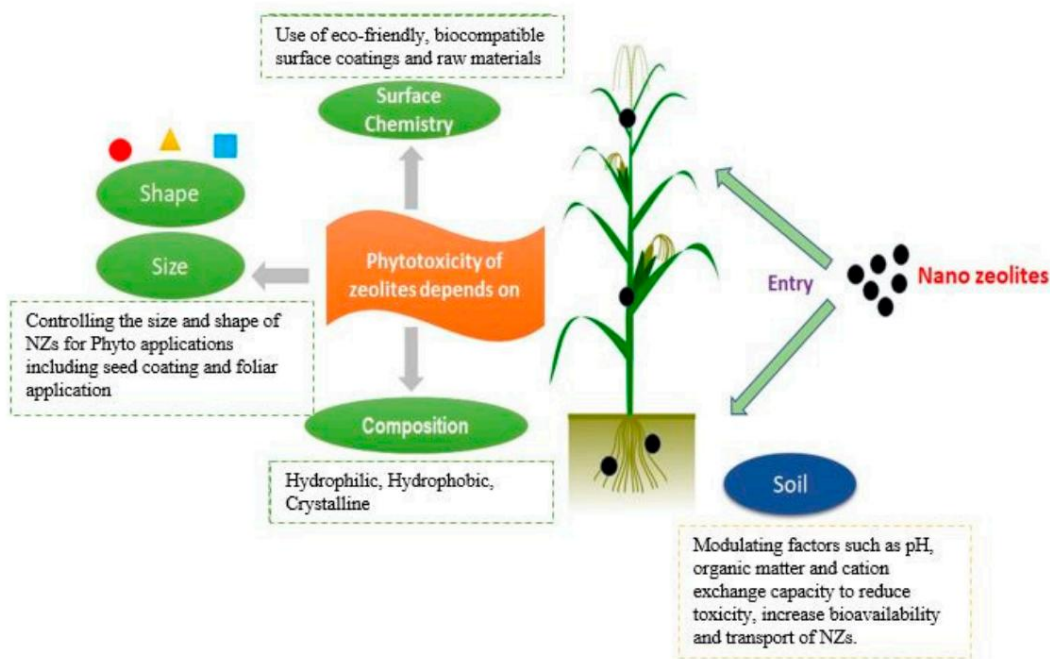


Figure 6. Introduction des nano-zéolites et de leurs effets potentiels.

Les zéolites seraient utilisées comme supports à libération lente d'engrais, d'insecticides,

et d'autres additifs [116,117], qui agissent comme des stimulateurs de croissance pour améliorer la fertilité et l'activité biologique du sol, comme le montre la figure 7. Ces ingrédients actifs sont facilement chargés en zéolites poreuses simplement en les mélangeant pour faire ressortir les effets visés. Del Pino et coll. [118] ont démontré la libération contrôlée de P et K de la zéolite phillipsite, qui fournit des conditions favorables pour évaluer la capacité d'apport en nutriments des engrais à libération lente (SRL), garantissant ainsi un approvisionnement adéquat aux plantes. La majorité des recherches ont porté sur les zéolites clinoptilolites naturelles, en raison de leurs applications en tant que milieu solide comme matériau fertilisant. La clinoptilolite a une valeur théorique de capacité d'échange de cations (CEC) de 2,16 cmol/kg pour NH_4^+ [119]. La clinoptilolite augmente l'efficacité de l'utilisation de l'azote en réduisant la volatilisation de l'ammoniac et en augmentant l'échange de NH_4^+ et NO_3^- [120]. Les petits pores des cristaux de zéolite facilitent l'adsorption des cations ammonium, mais refusent l'accès aux micro-organismes nitrifiants [121].

Les zéolites seraient utilisées comme supports à libération lente d'engrais, d'insecticides et d'autres additifs [116,117], qui agissent comme des stimulateurs de croissance pour améliorer la fertilité et l'activité biologique du sol, comme le montre la figure 7. Ces ingrédients actifs sont facilement chargés en zéolites poreuses simplement en les mélangeant pour faire ressortir les effets visés. Del Pino et coll. [118] ont démontré la libération contrôlée de P et K à partir de la zéolite phillipsite, qui suit une cinétique de libération de premier ordre. Un réacteur chimique à débit constant a été utilisé, ce qui fournit des conditions favorables pour évaluer la capacité d'apport en nutriments des engrais à libération lente (SRL), garantissant ainsi un approvisionnement adéquat aux plantes. La majorité des recherches ont porté sur les zéolites clinoptilolites naturelles, en raison de leurs applications en tant que milieu solide comme matériau fertilisant. La clinoptilolite a une valeur théorique de capacité d'échange de cations (CEC) de 2,16 cmol/kg pour NH_4^+ [119]. La clinoptilolite augmente l'efficacité de l'utilisation de l'azote en réduisant la volatilisation de l'ammoniac et en augmentant l'échange de NH_4^+

et NO_3^- [120]. Les petits pores des cristaux de zéolite facilitent l'adsorption des cations ammonium, mais refusent l'accès aux micro-organismes nitrifiants [121].

Figure 7. Nano-zéolites comme supports pour la libération lente et libérée de composés.

L'utilisation d'engrais hydrosolubles entraîne une contamination des eaux souterraines, qui peut être résolue à l'aide d'engrais modifiés par des tensioactifs [13]. L'ajout de tensioactifs augmente la capacité de sorption anionique, ce qui facilite l'élimination des cations et des composés organiques [122–

L'utilisation d'engrais hydrosolubles entraîne une contamination des eaux souterraines, qui peut être résolue à l'aide d'engrais modifiés par des tensioactifs [13]. L'ajout de tensioactifs augmente la capacité de sorption anionique, ce qui facilite l'élimination des cations et des composés organiques [122-124].

Des modifications des zéolites par des tensioactifs tels que le bromure d'hexadécyl triméthylammonium (HDTMA-Br) et le bromure d'octadécyl triméthylammonium (ODTMA-Br) ont été rapportées pour éliminer les chromates et les iodures des solutions [125]. La capacité d'adsorption des zéolites dépend principalement de la masse, de la taille des particules (plus petite taille ; plus grande surface), du temps de contact (directement proportionnel à la quantité adsorbée), de la température et de la quantité initiale de cations dans la solution [126]. Les modifications avec des acides forts peuvent augmenter la capacité d'adsorption des zéolites. Omar et coll. [127] ont démontré des améliorations significatives de 40 % de la rétention d'ammonium échangeable dans le sol dans un sol traité à l'activité de l'uréase a également été augmentée par l'application de zéolite, ce qui a réduit la libération de nutriments par l'engrais [128]. La zéolite modifiée par un tensioactif (SMZ) s'est avérée être un transporteur efficace de sulfate avec une capacité de chargement de 15 et 25 mmol/kg et une capacité de libération instantanée. Les tests de lixiviation sur colonne ont confirmé que la libération de sulfate était réduite de 5 à 7 fois lorsque le SMZ était utilisé par rapport aux zéolites normales [13].

Les zéolites naturellement disponibles, en raison de leur structure et de leurs propriétés (c'est-à-dire inertes et non toxiques), peuvent être utilisées comme supports d'engrais à libération lente. Les propriétés physiques et chimiques des zéolites peuvent être exploitées pour des applications en tant que supports pour l'apport de nutriments [129]. Leur efficacité en tant que transporteurs de nutriments a été vérifiée à l'aide de composés d'azote, de phosphore et de potassium [130]. Les zéolites renforcent l'action de composés tels que les engrais à libération lente, tant dans les cultures horticoles que extensives. Les principales applications des zéolites en agriculture sont le chargement, le stockage et la libération lente des éléments nutritifs. Les applications des zéolites naturelles et synthétiques en tant que supports d'engrais sont résumées dans le tableau 2. Différents types de zéolites naturelles, telles que la phillipsite et la clinoptilolite, sont utilisées pour apporter des macro et micronutriments aux cultures [131]. Yuvaraj et Subramaniann [132] ont rapporté que la nano-zéolite adsorbait plus de Zn, et ils ont également observé que le Zn était libéré du ZnSO₄ pendant jusqu'à 200 h, et celui de la nano-zéolite jusqu'à 800 h. La zéolite ZSM-5 piège le groupe d'herbicides triazine dans l'espace vide intracristallin et favorise leur libération lente, comme le montre la figure 8. Les micrographies SEM montrent la zéolite nue synthétisée avec les zéolites chargées de zinc et le modèle de libération de zinc provenant de nano-zéolites par rapport à la source conventionnelle de sulfate de zinc. La libération des nano-zéolites est prolongée jusqu'à 1176 h.

Ces structures poreuses ont une capacité d'adsorption élevée pour accumuler les nutriments N, P, K et S provenant des solutions précurseurs. Non seulement ils transportent les nutriments, mais ils facilitent également une libération prolongée par rapport aux nutriments nus fournis aux plantes. Une efficacité améliorée de l'utilisation des micronutriments avec une supplémentation en zéolite est également rapportée dans la littérature [22,27]. La meilleure disponibilité des nutriments dans le sol grâce à l'application de zéolites facilitera à terme une meilleure disponibilité des nutriments dans les plantes.

Les zéolites synthétiques et naturellement disponibles peuvent être utilisées comme supports pour le transport des macro et micronutriments. De toute évidence, leur capacité, par rapport aux engrais disponibles dans le commerce, à améliorer l'efficacité de l'absorption des nutriments est améliorée lorsque la zéolite chargée d'ammoniac et de potassium a montré une croissance accrue des plantes traitées et une qualité du sol améliorée [118].

Tableau 2. Zéolites comme porteurs de micro et macronutriments.

Type de zéolite	Méthode d'approvisionnement		Important Paramètres et Chargement en nutriments	Résultats de recherche	Réf.
Phillipsite de Ténérife	Zéolite naturellement disponible		Le phosphore (P) et le potassium (K) ont été chargés à partir de KH_2PO_4 et K_2HPO_4	Trois formes de disponibles nutriments : cristaux de KH_2PO_4 recouvrant la surface des zéolites, certains remplis dans les pores de la zéolite, et une très faible fraction de K échangeable et de formes précipitées de P	[121]
Zéolite modifiée par un tensioactif (SMZ)	Naturellement disponible à 74% clinoptilolite, 12 % de feldspath et 12 % de quartz	Modifié par tensioactif (HDTMA)	Taille : 0,42–0,83 mm, sulfate	La zéolite modifiée à 150-200 % ECEC (capacité d'échange cationique externe) a retenu 70-80 % du sulfate chargé par rapport au sulfate soluble dans l'eau. Les tests de lixiviation sur colonne ont confirmé que le taux de libération de sulfate était réduit de 5 à 7 fois en utilisant SMZ	[13]
				Zéolite modifiée avec cationique tensioactif, capable d'absorber jusqu'à 80 mmol kg^{-1} de nitrate. Le test de lixiviation sur colonne a montré une diminution de 95 % de la concentration en nitrate des effluents.	[116]
Zéolite naturelle (Clinoptilolite)		Broyage à boulets	Taille : 90-110 nm, zinc de ZnSO_4	L'étude sur la libération a révélé que la libération de Zn à partir de la nano-zéolite s'étend jusqu'à 1 176 h, alors que la libération de Zn à partir de ZnSO_4 existe jusqu'à 216 h.	[133]
Clinoptilolite	Naturellement disponible		Taille : 50 μm , 200 μm Ammonium chlorure	Des simulations de dynamique moléculaire ont été adoptées pour confirmer la diffusion des ions grâce aux zéolites. Les particules plus petites de 50 μm libèrent l'engrais à un rythme plus lent. par rapport aux particules de 200 μm	[117]
Zéolite-chitosane engrais		Produit chimiquement par imprégnation	Nitrate de sodium (NaNO_3) comme source d'azote.	Libération lente d'azote obtenue par la zéolite : chitosane (1:1), alors que la plus rapide a été démontrée dans le cas de la zéolite seule comme engrais.	[118]
Zéolite naturelle	Naturellement disponible (mordénite et clinoptilolite)		Taille : 1–2 mm, ammonium sulfate ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) et chlorure de potassium (KCL)	Par rapport aux engrais disponibles dans le commerce, l'ammoniac et le potassium chargés en zéolite ont montré une croissance accrue des plantes traitées et une qualité du sol améliorée.	[134]
Zéolite naturelle	Naturellement disponible (Shangdong, Chine)		Sources d'engrais N : chlorure d'ammonium et mono ammonium orthophosphate	La zéolite en tant qu'engrais à libération lente (SRF) augmente le rendement des plants d'épinards par rapport à l'engrais azoté conventionnel	[135]

Tableau 2. Suite

Type de zéolite	Méthode d'approvisionnement	Important Paramètres et Chargement en nutriments	Résultats de recherche	Réf.	
Zéolite-A	Naturellement disponible	Tensioactif (HDTMA-Br) zéolite modifiée (SMZ)	KH2PO4 a été utilisé comme phosphate (PO4 3-) engrais	Zéolite modifiée par un tensioactif montre une charge accrue de P par un facteur de 4,9 avec le libération lente de P	[136]
Zéolite naturelle	Naturellement disponible (Handu Co. Corée)	Taille : 1 à 2 mm, ammonium sulfate ((NH4)2SO4) et chlorure de potassium (KCL)	Plantes traitées aux zéolites montrer un rendement élevé ainsi que disponibilité accrue des nutriments pour un développement durable	[137]	

Appl. Nano 2022, 3, POUR EXAMEN PAR LES PAIRS

15

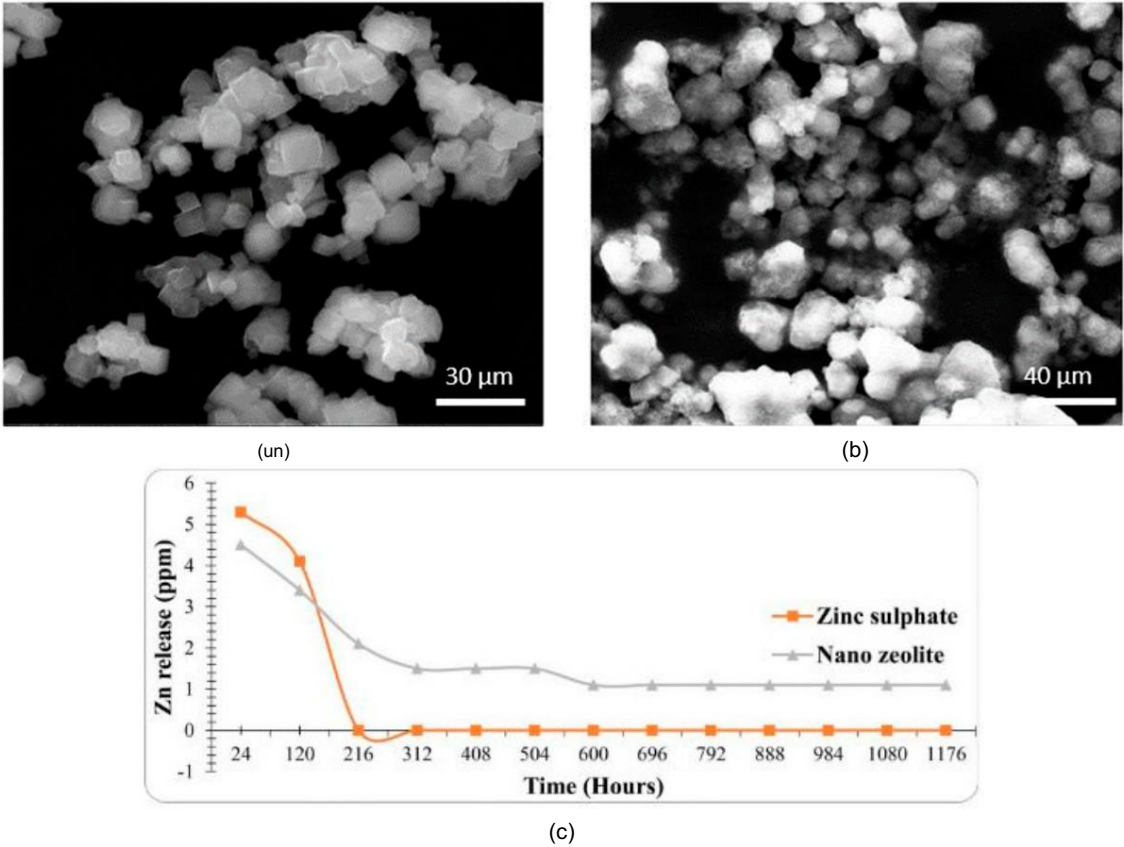


Figure 8. Reproduit de [133]. (a) Nano zéolite, (b) des nano-zéolites chargées de zinc; (c) étude de libération de zinc provenant de la nano-zéolite par rapport au sulfate de zinc. zinc

6. Toxicité des zéolites

Ces structures poreuses ont une capacité d'adsorption élevée pour accumuler le N, le P, le K et la toxicité de la zéolite est une considération importante lorsqu'il s'agit de l'application des nutriments per S. Par rapport à la toxicité chez les mammifères, les installations de revêtement avec des films de particules ne sont pas itée à libération prolongée par rapport aux nutriments nus fournis aux plantes. En- phytotoxique [138]. Dans l'enrobage des graines, les zéolites sont principalement emportées par les averses de pluie [139], le mesure où la forme sodium de certaines zéolites inhibe la croissance de certaines espèces végétales [140], et leur ion littérature [22-27]. La meilleure disponibilité des nutriments dans le sol grâce à l'application de la ze- échangeabilité peut adsorber certains microéléments essentiels tels que les ions zinc et cuivre. les pites faciliteront à terme une meilleure disponibilité des nutriments dans les plantes. Même certains macroéléments comme le brome et le chlore ne sont pas absorbés par les plantes en raison de leur leur faible affinité avec les zéolites [119].

Tableau 2. Zéolites comme porteurs de micro et macronutriments.

Type de zéolite	Méthode d'approvisionnement	Paramètres importants et charge en nutriments	Résultats de recherche	Réf.
			Trois formes de nutriments disponibles : Cristaux KH2PO4 recouvrant	

6.1. Phytotoxicité

Le problème de toxicité chez les plantes est dû à la composition élémentaire des zéolites. L'aluminium est généralement considéré comme toxique pour les plantes ; il inhibe la croissance des racines [141], induit un stress oxydatif [142], une perturbation du Ca^{2+} cytoplasmique [143] et induit la formation de callose (1, 3- β -D-glucane) [144]. Le silicium, en revanche, n'a aucun effet toxique, même à des concentrations plus élevées ; ainsi, pour minimiser tous ces problèmes du point de vue de l'application, des zéolites avec un rapport Si/Al élevé sont considérées [145]. La désalumination est également considérée comme une méthode efficace pour réduire la teneur en aluminium des zéolites synthétisées. Différentes voies peuvent être utilisées pour extraire l'aluminium des zéolites, principalement classées en deux catégories : l'une utilisant des agents chimiques et l'autre un traitement hydrothermal [146]. Le retrait des atomes d'aluminium produit des lacunes et une perte partielle de la structure de la zéolite. En fonction du traitement de désalumination, des changements importants se produisent également dans les propriétés des zéolites. Il a également été rapporté que la thermostabilité du produit diminue progressivement après un traitement de désalumination supérieur à 65 %. L'hydrolyse des liaisons $\text{Al} - \text{O} - \text{Si}$ est initiée dans la vapeur et les atomes d'aluminium sont retirés de la structure, créant des postes vacants. Une partie des lacunes est comblée par des espèces de silicium provenant de matériaux amorphes, tandis que d'autres se développent et créent des mésopores [148], réduisant ainsi les effets toxiques dus à la teneur en aluminium.

6.2. Cytotoxicité

L'activité biologique et la cytotoxicité chez les mammifères ont été évaluées par diverses études [149, 150]. La première étude sur les effets cytotoxiques de la fibre minérale zéolite ériomite a révélé qu'en raison de la présence de zéolites, les patients avaient reçu un diagnostic de pleurite fibreuse chronique. Une évaluation similaire a été réalisée par Suzuki [151], dans laquelle les études préliminaires ont indiqué que l'ériomite et la mordénite peuvent provoquer une fibrose et un mésothéliome dans les poumons de souris. Différents types de zéolites, notamment le MTT, le MFI-2 en forme de bâtonnet, le MF-1 sphérique et le FAU, ont été étudiés pour des problèmes de toxicité en raison de leur structure [151]. La concentration des zéolites est également un paramètre important pour déterminer la toxicité ; dans un essai, la valeur de dose a été maintenue entre 5 et 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$ dans une lignée cellulaire monocytes-macrophages (J774) ; les zéolites avec de petits rapports d'aspect, c'est-à-dire les formes sphéroïdes, présentaient une faible cytotoxicité même à des concentrations élevées, mais les zéolites fibreuses telles que le MTT et le TON étaient toxiques même à des concentrations plus faibles [152]. La réactivité de surface de ces zéolites chargées négativement est l'un des problèmes majeurs dans la génération d'espèces réactives de l'oxygène (ROS), qui contribuent à la toxicité. Fubini et coll. ont exploré la réactivité de surface de ces zéolites et leur influence sur la génération de radicaux OH. Les échantillons ont été placés dans l'ordre suivant pour leur capacité à générer des ROS : $\text{FAU} < \text{MTT} < \text{CRIS}$ et $\text{TON} < \text{MFI-1}$. Ce problème peut être surmonté en recouvrant les surfaces des zéolites, les rendant ainsi plus biocompatibles [149]. La sélection de zéolithes de morphologie définie, par exemple de forme sphérique ou en forme de bâtonnet, diminuera leurs effets toxiques dus à la structure des cellules ; les enduire avec différents polymères n'a aucun effet sur la porosité, si ce n'est stabiliser leur réactivité de surface. Des études ont également prouvé que les matériaux non fonctionnalisés et calcinés présentent moins de cytotoxicité [153].

7. Défis et perspectives d'avenir

Dans un monde d'urbanisation croissante et de population toujours croissante, dans lequel les ressources sont rares, il n'y a guère d'autre alternative que d'optimiser la productivité agricole. Des recherches considérables ont été menées à l'échelle mondiale pour exploiter la capacité des zéolites comme support pour le transport des engrais. L'énorme applicabilité potentielle de ces zéolites s'accompagne également de certains défis qui doivent être pris en compte pour générer des versions améliorées, rentables et réalisables de zéolite. Améliorer les méthodes de synthèse de ces zéolites constitue un défi majeur, car il n'existe que 232 types de zéolites pouvant être synthétisées ; la connaissance fondamentale de leurs propriétés reste à établir [150]. Pour comprendre l'approche de synthèse, il convient de mieux comprendre la nucléation et la cristallisation des zéolites. L'utilisation des SDA rend également l'approche de synthèse assez coûteuse, qui doit être reconsidérée. Meilleure connaissance de la variation des propriétés acides, évaluation de la stabilité de la porosité hiérarchique et concentration accrue sur la mesure du trans

Ces propriétés sont quelques-unes des études qui doivent être réalisées pour les applications et les synthèses à grande échelle des zéolites [151]. Pour que les zéolites soient utilisées comme structures porteuses, leur capacité de chargement et le profil de libération du matériau chargé par rapport au temps doivent être gérés. La taille des pores des zéolites est généralement grande, ce qui permet au matériau d'être libéré rapidement ; par conséquent, les propriétés texturales des zéolites doivent être modifiées pour obtenir un profil de libération contrôlée [18]. La distribution des sources naturelles de zéolite est également limitée, ce qui augmente le prix et l'écart entre l'offre et la demande [35].

Les zéolites ont de nombreuses applications en agriculture, notamment dans la gestion des sols, la rétention d'eau et l'élimination de la pollution par les métaux lourds. Des propriétés telles que la capacité d'échange d'ions et l'adsorption sont pertinentes pour l'agronomie. L'application de zéolites améliore la rétention des nutriments dans le sol et contribue à la libération lente et prolongée des nutriments. Ils sont également utilisés comme transporteurs de nutriments ou comme supports pour les nutriments gratuits afin de promouvoir l'efficacité de leur utilisation. L'intérêt croissant du public pour l'utilisation de nano-zéolites poreuses en agriculture est en partie dû aux effets défavorables des engrais chimiques conduisant à une contamination des eaux souterraines, bien que les zéolites soient non toxiques et sans danger pour la consommation humaine.

Les impacts positifs des zéolites sont une productivité et une croissance accrues des cultures, ainsi qu'une réduction des émissions de gaz à effet de serre et de la consommation énergétique. Des études supplémentaires sont nécessaires pour optimiser la synthèse des zéolites hiérarchiques, leur rentabilité et leurs impacts à long terme sur la santé des sols et l'agriculture.

8. Conclusions

Une multitude de nano-zéolites artificielles ont des applications prometteuses dans le domaine de l'agriculture en tant que molécules de distribution de nutriments et amendements du sol. Cependant, il reste encore beaucoup à faire pour exploiter tout leur potentiel en raison de leurs propriétés physicochimiques qui révolutionneront le domaine de l'agronomie et pour le bien-être de la sécurité alimentaire mondiale. Les nano-zéolites sont les meilleurs candidats pour augmenter le rendement des cultures et réduire les coûts des intrants agricoles. L'utilisation des zéolites pour augmenter la croissance des plantes dans de nombreuses études de recherche a été démontrée, et leur utilisation devrait également réduire la fertilisation azotée par l'urée à la moitié ou au tiers des quantités actuelles. Il est nécessaire d'examiner l'approche de synthèse permettant de préparer des nano-zéolites qui soient écologiques, rentables et simples. L'utilisation d'agents directeurs de structure inorganiques (SDA) dans le traitement hydrothermal est la meilleure approche appliquée pour obtenir des zéolites homogènes de taille nanométrique. Leur application en tant que molécule porteuse résoudra les problèmes associés aux techniques conventionnelles contemporaines et pourrait conférer un potentiel agricole accru en préservant la forme physiologique des plantes et du sol.

Leurs propriétés d'échange d'ions et leurs capacités d'adsorption peuvent être pleinement exploitées en agronomie.

Des outils complets doivent être développés pour l'évaluation des nano-zéolites et leur cadre afin d'améliorer les connaissances sur la toxicité et l'évaluation des risques pour les chaînes alimentaires durables et le fonctionnement des écosystèmes.

Contributions des auteurs : VS : rédaction – préparation de l'ébauche originale ; BJ : rédaction – révision et édition ; HB : rédaction – révision et édition ; HB, JC et FT : visualisation, supervision ; FT : administration de projet. Tous les auteurs ont lu et accepté la version publiée du manuscrit.

Financement : Cet auteur VS est financé par l'Irish Research Council (IRC) et BJ est financé par la bourse Marie Curie.

Déclaration de disponibilité des données : Les données liées à cette étude sont disponibles dans le manuscrit.

Conflits d'intérêts : Les auteurs ne déclarent aucun conflit d'intérêts.

Les références

1. Nations Unies. Perspectives de la population mondiale : la révision de 2012. Division de la population du Département des affaires économiques et sociales. 2013. Disponible en ligne : <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:World+Population+ Perspectives+La+2012+Révision#1> (consulté le 1er juillet 2022).
2. Connor, DJ ; Loomis, RS; Cassman, KG Connor, Écologie des cultures : productivité et gestion des systèmes agricoles ; Cambridge Presse universitaire : Cambridge, Royaume-Uni, 2011.

3. Prashar, P. ; Shah, S. Impact des engrais et des pesticides sur la microflore du sol en agriculture. Dans les revues sur l'agriculture durable ; Springer : Cham, Suisse, 2016 ; pp. 331-361. [\[Référence croisée\]](#)
4. Rai, M. ; Ribeiro, C. ; Mattoso, L. ; Duran, N. (Eds.) Nanotechnologies dans l'alimentation et l'agriculture ; Springer : Berlin, Allemagne, 2015 ; 347p. [\[Référence croisée\]](#)
5. Chugh, G. ; Siddique, K. ; Solaiman, Z. Nanobiotechnologie pour l'agriculture : technologie intelligente pour lutter contre les carences nutritionnelles avec les défis de nanotoxicité. *Durabilité* 2021, 13, 1781. [\[CrossRef\]](#)
6. Acharya, A. ; Pal, PK Nanotechnologie agricole : Traduire les résultats de la recherche en applications sur le terrain en influençant la durabilité environnementale. *NanoImpact* 2020, 19, 100232. [\[CrossRef\]](#)
7. Tzia, C. ; Zorpas, AA Zéolites dans les industries agroalimentaires. Dans Manuel des zéolites naturelles ; Bentham Science Publishers : Sharjah, Émirats arabes unis, 2012 ; pp. 601-651. [\[Référence croisée\]](#)
8. Król, M. Zéolites naturelles ou synthétiques. *Cristaux* 2020, 10, 622. [\[CrossRef\]](#)
9. Bernardi, ACDC; Polidoro, JC; Monte, MBDM; Pereira, IE ; de Oliveira, CR; Ramesh, K. Améliorer l'efficacité de l'utilisation des nutriments à l'aide de minéraux zéolites – Une revue. *Av. Chimique. Ing. Sci.* 2016, 06, 295-304. [\[Référence croisée\]](#)
10. Williams, KA ; Nelson, PV utilisant de la zéolite préchargée comme source de potassium et de phosphate dans un conteneur sans sol pendant la production de chrysanthèmes en pot. *Confiture. Soc. Hortique. Sci.* 1997, 122, 703-708. [\[Référence croisée\]](#)
11. Aghaalikhani, M. ; Gholamhoseini, M. ; Dolatabadien, A. ; Khodaei-Joghan, A. ; Asilan, KS La zéolite influence le lessivage des nitrates, l'efficacité de l'utilisation de l'azote, le rendement et les composantes du rendement du canola dans un sol sableux. *Cambre. Agron. Science du sol.* 2012, 58, 1149-1169. [\[Référence croisée\]](#)
12. Li, Z. ; Zhang, Y. Utilisation de zéolite modifiée par un tensioactif pour transporter et libérer lentement le sulfate. *Dessalin. Traitement à l'eau.* 2010, 21, 73-78. [\[Référence croisée\]](#)
13. Polat, E. ; Karaca, M. ; Demir, H. ; Onus, AN Utilisation de la zéolite naturelle (clinoptilolite) en agriculture. *J. Fruit Ornam. Plante Rés.* 2004, 12, 183-189.
14. Jarosz, R. ; Szerement, J. ; Gondek, K. ; Mierzwa-Hersztel, M. L'utilisation de zéolites en complément des engrais — Une revue. *Catena* 2022, 213, 106125. [\[CrossRef\]](#)
15. Mondal, M. ; Biswas, B. ; Garai, S. ; Sarkar, S. ; Banerjee, H. ; Brahmachari, K. ; Bandyopadhyay, PK ; Maitra, S. ; Skalicky, M. ; et coll. Les zéolites améliorent la santé des sols, la productivité des cultures et la sécurité environnementale. *Agronomie* 2021, 11, 448. [\[CrossRef\]](#)
16. Soltys, L. ; Mironyuk, I. ; Tatarchuk, T. ; Tsinurchyn, V. Composites à base de zéolite comme engrais à libération lente (Revue). *Phys. Chimique. État solide* 2020, 21, 89-104. [\[Référence croisée\]](#)
17. Cataldo, E. ; Salvi, L. ; Paoli, F. ; Fucile, M. ; Masciandaro, G. ; Manzi, D. ; Masini, C. ; Matti, G. Application des zéolites en agriculture et autres utilisations potentielles : un examen. *Agronomie* 2021, 11, 1547. [\[CrossRef\]](#)
18. Paramo, Los Angeles ; Feregrino-Pérez, AA; Guevara, R. ; Mendoza, S. ; Esquivel, K. Nanoparticules dans l'agro-industrie : applications, toxicité, défis et tendances. *Nanomatériaux* 2020, 10, 1654. [\[CrossRef\]](#)
19. Yuvaraj, M. ; Subramanian, KS Nouveaux engrais nanocomposites à libération lente. En nanotechnologie et environnement ; IntechOpen : Vienne, Autriche, 2020. [\[CrossRef\]](#)
20. Elizabeth, A. ; Rme, SI Application de la nanotechnologie à l'agriculture. *Int. J. Application pure. Biosci.* 2019, 7, 131-139. [\[Référence croisée\]](#)
21. Sheta, A. ; Falatah, A. ; Al-Sewailam, M. ; Khaled, E. ; Sallam, A. Caractéristiques de sorption du zinc et du fer par la zéolite naturelle et bentonite. *Matière mésoporeuse microporeuse.* 2003, 61, 127-136. [\[Référence croisée\]](#)
22. Shaviv, A. ; Raban, S. ; Zaidel, E. Modélisation de la libération contrôlée de nutriments à partir d'engrais enrobés de polymère : libération par diffusion de Granulés simples. *Environ. Sci. Technologie.* 2003, 37, 2251-2256. [\[Référence croisée\]](#)
23. Sempheo, SI; Kim, HT ; Mubofu, E. ; Hilonga, A. Aperçu méticuleux des engrais à libération contrôlée. *Av. Chimique.* 2014, 2014, 363071. [\[Réf. croisée\]](#)
24. Irfan, SA ; Razali, R. ; KuShaari, K. ; Mansor, N. ; Azim, B. ; Versypt, ANF Une revue de la modélisation mathématique et de la simulation des engrais à libération contrôlée. *J. Contrôle. Sortie* 2018, 271, 45-54. [\[Référence croisée\]](#)
25. Trenkel, ME Engrais stabilisés et à libération lente et contrôlée : une option pour améliorer l'efficacité de l'utilisation des nutriments dans l'agriculture ; SI UN (Association internationale de l'industrie des engrais) : Paris, France, 2010.
26. Iskander, A. ; Khald, E. ; Sheta, AE-A. Comportement de sorption du zinc et du manganèse par la zéolite et la bentonite naturelles. *Anne. Agricole. Sci.* 2011, 56, 43-48. [\[Référence croisée\]](#)
27. Bacakova, L. ; Vandrovcova, M. ; Kopova, moi. ; Jirka, I. Applications des zéolites en biotechnologie et en médecine – Une revue. *Biomater. Sci.* 2018, 6, 974-989. [\[Référence croisée\]](#)
28. Mintova, S. Tamis moléculaires nanométriques. *Collecter. Tchecoslovaquie. Chimique. Commun.* 2003, 68, 2032-2054. [\[Référence croisée\]](#)
29. Kalló, D. Applications des zéolites naturelles dans le traitement de l'eau et des eaux usées. *Rév. Géochimie.* 2001, 45, 519-550. [\[Référence croisée\]](#)
30. Jiménez-Reyes, M. ; Almazán-Sánchez, P. ; Solache-Ríos, M. Traitements des déchets radioactifs à l'aide de zéolites. Une brève revue. *J. Environ. Radioact.* 2021, 233, 106610. [\[Réf. croisée\]](#) [\[Pub Med\]](#)
31. Corma, A. ; Iborra, S. ; Velty, A. Voies chimiques pour la transformation de la biomasse en produits chimiques. *Chimique. Rév.* 2007, 107, 2411-2502. [\[Référence croisée\]](#) [\[Pub Med\]](#)
32. Sangeetha, C. ; Baskar, P. Zeolite et ses utilisations potentielles en agriculture : une revue critique. *Agricole. Rév.* 2016, 37. [\[CrossRef\]](#)
33. Derbé, T. ; Temesgen, S. ; Bitew, M. Une brève revue sur la synthèse, la caractérisation et les applications des zéolites. *Av. Maître. Sci. Ing.* 2021, 2021, 6637898. [\[CrossRef\]](#)
34. Bhattacharyya, T. ; Chandran, P. ; Ray, Saskatchewan ; Copain, NSP ; Mandal, C. ; Mandal, DK Répartition des sols zéolithiques en Inde. *Curr. Sci.* 2015, 109, 1305. [\[Réf. croisée\]](#)

35. Sékhon, BS ; Détergents Sangha, MK – Les zéolites et les enzymes excellent en termes de pouvoir nettoyant. Résonance 2004, 9, 35-45. [\[Référence croisée\]](#)
36. Li, R. ; Chong, S. ; Altaf, N. ; Gao, Y. ; Louis, B. ; Wang, Q. Synthèse de composites ZSM-5/zéolite siliceuse pour l'amélioration de l'adsorption hydrophobe des composés organiques volatils. Devant. Chimique. 2019, 7, 505. [\[Réf. croisée\]](#)
37. Ming, DW; Allen, ER Utilisation de zéolites naturelles en agronomie, horticulture et assainissement environnemental des sols. Révérend Mineur. Géochimie. 2001, 45, 619-654. [\[Référence croisée\]](#)
38. Ramesh, K. ; Reddy, DD Zéolites et leurs utilisations potentielles en agriculture. Av. Agron. 2011, 113, 219-241. [\[Référence croisée\]](#)
39. Leggo, PJ Une étude de la croissance des plantes dans un substrat organozéolithique et de son importance écologique. Sol végétal 2000, 219, 135-146. [\[Référence croisée\]](#)
40. Valente, S. ; Burriesci, N. ; Cavallaro, S. ; Galvagno, S. ; Zipelli, C. Utilisation des zéolites comme amendement du sol dans la culture de la tomate. Zéolites 1982, 2, 271-274. [\[Référence croisée\]](#)
41. Campbell, LS ; Davies, BE Étude expérimentale sur l'absorption par les plantes du césium provenant de sols modifiés avec de la clinoptilolite et du carbonate de calcium ; Springer : Berlin, Allemagne, 2021 ; Volume 189, p. 65-74. Disponible en ligne : <https://www.jstor.org/stable/42947951> (consulté le 1er juillet 2022).
42. Al Dwairi, RA ; Aiman, A. Brevets récents d'applications de zéolites naturelles dans l'environnement, l'agriculture et l'industrie pharmaceutique. Brevets récents Chem. Ing. 2012, 5, 20-27. [\[Référence croisée\]](#)
43. Sun, CY ; Qin, C. ; Wang, X.-L. ; Yang, GS ; Shao, K.-Z. ; Lan, Y.-Q. ; Su, Z.-M. ; Huang, P. ; Wang, C.-G. ; Wang, E.-B. Zéolithique l'imidazole framework-8 en tant que véhicule efficace d'administration de médicaments sensible au pH. Dalton Trans. 2012, 41, 6906-6909. [\[Référence croisée\]](#)
44. Mahmodi, G. ; Zarintaj, P. ; Taghizadeh, A. ; Taghizadeh, M. ; Manouchehri, S. ; Dangwal, S. ; Ronte, A. ; Ganjali, M. ; Ramsey, JD ; Kim, S.-J. ; et coll. Des charpentes minérales microporeuses aux mésoporeuses : Une alliance entre zéolithes et chitosane. Glucides. Rés. 2020, 489, 107930. [\[Réf. croisée\]](#)
45. Serati-Nouri, H. ; Jafari, A. ; Roshangar, L. ; Dadashpour, M. ; Pilehvar-Soltanahmadi, Y. ; Zarghami, N. Applications biomédicales des matériaux à base de zéolite : une revue. Maître. Sci. Ing. C 2020, 116, 111225. [\[Réf. croisée\]](#)
46. Rahmani, S. ; Azizi, SN; Asemi, N. Application de la nanozéolite sodalite synthétique dans l'administration de médicaments. Int. Curr. Pharma. J. 2016, 5, 55-58. Disponible en ligne : <http://www.icpjonline.com/documents/Vol5Issue6/02.pdf> (consulté le 1er juillet 2022).
47. Sotoudeh, S. ; Barati, A. ; Davarnejad, R. ; Farahani, MA Processus de libération d'antibiotiques à partir de composites hydrogels nano-zéolites. Milieu Est J. Sci. Rés. 2012, 12, 392-396. [\[Référence croisée\]](#)
48. Qotob, MA; Nasef, MA; Elhakim, Hong Kong ; Shaker, OG ; Abdelhamid, IA Revisiter les engrais chimiques en utilisant des régulateurs de croissance des plantes adaptés et des nano-engrais. GSJ 2020, 8, 1896-1907.
49. Khaleque, A. ; Alam, M. ; Hoque, M. ; Mondal, S. ; Bin Haider, J. ; Xu, B. ; Johir, M. ; Karmakar, AK ; Zhou, J. ; Ahmed, MB; et coll. Synthèse de zéolite à partir de matériaux à faible coût et applications environnementales : une revue. Environ. Av. 2020, 2, 100019. [\[Réf. croisée\]](#)
50. Fu, H. ; Li, Y. ; Yu, Z. ; Shen, J. ; Li, J. ; Zhang, M. ; Ding, T. ; Xu, L. ; Lee, SS Élimination de l'ammonium à l'aide d'une zéolite naturelle calcinée modifiée avec du nitrate de sodium. J. Hazard. Maître. 2020, 393, 122481. [\[Réf. croisée\]](#)
51. Cie'sla, J. ; Franus, W. ; Franus, M. ; Kedziora, K. ; Gluszczyk, J. ; Szerement, J. ; Jozefaciuk, G. Modifications respectueuses de l'environnement de la zéolite pour augmenter ses propriétés de sorption et d'échange d'anions, études physicochimiques des matériaux modifiés. Matériaux 2019, 12, 3213. [\[CrossRef\]](#)
52. Ren, H. ; Jiang, J. ; Wu, D. ; Gao, Z. ; Soleil, Y. ; Luo, C. Adsorption sélective de Pb (II) et de Cr (VI) par des zéolites naturelles modifiées et non modifiées par des tensioactifs : une étude comparative sur la cinétique, l'équilibre et le mécanisme. Pollution de l'eau, de l'air et du sol. 2016, 227, 101. [\[Référence croisée\]](#)
53. Qureshi, A. ; Singh, D. ; Dwivedi, S. Nano-engrais : une nouvelle façon d'améliorer l'efficacité de l'utilisation des nutriments et la productivité des cultures. Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci. 2018, 7, 3325-3335. [\[Référence croisée\]](#)
54. Mahabadi, AA; Hajabbasi, M. ; Khademi, H. ; Kazemian, H. Stabilisation du cadmium du sol à l'aide d'une zéolite naturelle iranienne. Géoderme 2007, 137, 388-393. [\[Référence croisée\]](#)
55. Bernardi, ACDC; Oliviera, PPA; Monte, MBDM; Souza-Barros, F. Utilisation de la zéolite sédimentaire brésilienne en agriculture. Microp-matière mésoporeuse oreuse. 2013, 167, 16-21. [\[Référence croisée\]](#)
56. Groen, JC; Jansen, JC; Moulijn, AJA; Pérez-Ramírez, J. Développement optimal de la mésoporosité assisté par l'aluminium dans les IMF Zéolites par désilication. J. Phys. Chimique. B 2004, 108, 13062-13065. [\[Référence croisée\]](#)
57. Moritani, S. ; Yamamoto, T. ; Andry, H. ; Inoué, M. ; Yuya, A. ; Kaneuchi, T. Efficacité de l'amendement artificiel à la zéolite pour améliorer les propriétés physico-chimiques des sols salins-sodiques caractérisés par différentes minéralogies argileuses. Sol Rés. 2010, 48, 470-479. [\[Référence croisée\]](#)
58. Gholizadeh-Sarabi, S. ; Sepaskhah, AR Effet de l'application de zéolite et d'eau saline sur la conductivité hydraulique saturée et infiltration dans différentes textures de sol. Cambre. Agron. Science du sol. 2013, 59, 753-764. [\[Référence croisée\]](#)
59. Mintova, S. ; Gilson, JP ; Valtchev, V. Avancées dans les zéolites nanométriques. À l'échelle nanométrique 2013, 5, 6693-6703. [\[Référence croisée\]](#) [\[Pub Med\]](#)
60. Davis, ME Commande de matériaux poreux pour des applications émergentes. Nature 2002, 417, 813-821. [\[Référence croisée\]](#) [\[Pub Med\]](#)
61. Pan, T. ; Wu, Z. ; Yip, ACK avance dans la synthèse verte des zéolites microporeuses et hiérarchiques : une brève revue. Catalyseurs 2019, 9, 274. [\[Réf. croisée\]](#)
62. Valtchev, vice-président ; Tosheva, L. ; Bozhilov, KN Synthèse de nanocristaux de zéolite à température ambiante. Langmuir 2005, 21, 10724-10729. [\[Référence croisée\]](#) [\[Pub Med\]](#)
63. Morales-Pacheco, P. ; Álvarez, F. ; Bucio, L. ; Domínguez, JM Synthèse et propriétés structurales des nanocristaux zéolithiques II : Zéolites de type FAU. J. Phys. Chimique. C 2009, 113, 2247-2255. [\[Référence croisée\]](#)

64. Huang, Y. ; Wang, K. ; Dong, D. ; Couvercle, Colline, M. ; Colline, AJ ; Wang, H. Synthèse de particules de zéolite NaY poreuses hiérarchiques avec tailles de particules contrôlables. Matière mésoporeuse microporeuse. 2010, 127, 167-175. [\[Référence croisée\]](#)
65. Majeed, Nouvelle-Écosse; Majeed, JT Synthèse de nanozéolite NaA à partir d'un matériau source pur à l'aide de la méthode Sol Gel. J. Ing. 2017, 23, 52-62.
66. Valtchev, vice-président ; Bozhilov, KN Étude par microscopie électronique à transmission de la formation de zéolite de type FAU à température ambiante. J. Phys. Chimique. B 2004, 108, 15587-15598. [\[Référence croisée\]](#)
67. Kecht, J. ; Mintova, S. ; Bein, T. Tamis moléculaire de type EDI nanométrique. Matière mésoporeuse microporeuse. 2008, 116, 258-266. [\[Référence croisée\]](#)
68. Wang, L. ; Zhang, Z. ; Yin, C. ; Shan, Z. ; Xiao, F.-S. Zéolites mésoporeuses hiérarchiques à mésoporosité contrôlable calquées sur polymères cationiques. Matière mésoporeuse microporeuse. 2010, 131, 58-67. [\[Référence croisée\]](#)
69. Zampieri, A. ; Colombo, P. ; Mabande, GTP; Selvam, T. ; Schwieger, W. ; Scheffler, F. Revêtements de zéolite sur les mousses céramiques microcellulaires : une nouvelle voie vers les dispositifs de microréacteur et de microséparateur. Av. Maître. 2004, 16, 819-823. [\[Référence croisée\]](#)
70. Pérez-Ramírez, J. ; Christensen, CH; Egeblad, K. ; Christensen, CH; Groen, JC Zéolites hiérarchiques : utilisation améliorée des cristaux microporeux en catalyse grâce aux progrès de la conception des matériaux. Chimique. Soc. Rév.2008 , 37, 2530-2542. [\[Référence croisée\]](#) [\[Pub Med\]](#)
71. Serrano, DP; Escola, JM; Pizarro, P. Stratégies de synthèse dans la recherche de zéolithes hiérarchiques. Chimique. Soc. Rév.2013 , 42, 4004-4035. [\[Référence croisée\]](#) [\[Pub Med\]](#)
72. Pérez-Ramírez, J. ; Abelló, S. ; Villaescusa, Louisiane ; Bonilla, A. Vers des clathrasils fonctionnels : taille et composition contrôlées Nanocristaux d'octadécasil par désilication. Angew. Chimique. 2008, 120, 8031-8035. [\[Référence croisée\]](#)
73. Al-Ani, A. ; Haslam, JJC; Mordvinova, NE; Lebedev, OI; Vicente, A. ; Fernández, C. ; Zholobenko, V. Synthèse de nanostructurés catalyseurs par modelage de tensioactifs de zéolites à grands pores. Adv. à l'échelle nanométrique. 2019, 1, 2029-2039. [\[Référence croisée\]](#)
74. Ingénierie, P. Zéolites fonctionnalisées avec architectures hiérarchiques et noyau-coquille. doctorat Thèse, Université de Canterbury, Christchurch, Nouvelle-Zélande, 2018.
75. Jia, X. ; Khan, W. ; Wu, Z. ; Choi, J. ; Yip, AC Stratégies de synthèse modernes pour les zéolites hiérarchiques : stratégies ascendantes ou descendantes . Av. Technologie des poudres. 2019, 30, 467-484. [\[Référence croisée\]](#)
76. Groen, JC; Moulijn, JA; Pérez-Ramírez, J. Desilication : Sur la génération contrôlée de mésoporosité dans les zéolites MFI. J. Mater. Chimique. 2006, 16, 2121-2131. [\[Référence croisée\]](#)
77. Wei, X. ; Smiriotis, PG Développement et caractérisation de la mésoporosité du ZSM-12 par dessilication. Microporeux Mésoporeux Maître. 2006, 97, 97-106. [\[Référence croisée\]](#)
78. Groen, JC; Sano, T. ; Moulijn, JA; Pérez-Ramírez, J. Zéolites mordénites mésoporeuses à médiation alcaline pour catalyse acide conversions. J. Catal. 2007, 251, 21-27. [\[Référence croisée\]](#)
79. Verse, ZA ; Sebakh, KO Une revue sur les effets des agents organiques directeurs de structure sur la synthèse hydrothermale et Propriétés physicochimiques des zéolites. Chimie 2022, 4, 431-446. [\[Référence croisée\]](#)
80. Takata, T. ; Tsunaji, N. ; Takamitsu, Y. ; Sadakane, M. ; Sano, T. Zéolites CHA nanométriques à haute stabilité thermique et hydrothermale dérivées de la conversion hydrothermale de la zéolite FAU. Matière mésoporeuse microporeuse. 2016, 225, 524-533. [\[Référence croisée\]](#)
81. Tosheva, L. ; Valtchev, vice-président Nanozéolites : synthèse, mécanisme de cristallisation et applications. Chimique. Maître. 2005, 17, 2494-2513. [\[Référence croisée\]](#)
82. Zhao, Y. ; Liu, Z. ; Li, W. ; Poêle, H. ; Liu, Y. ; Li, M. ; Kong, L. ; He, M. Synthèse, caractérisation et performances catalytiques de zéolites Y à haute teneur en silice avec différentes tailles de cristallites. Matière mésoporeuse microporeuse. 2013, 167, 102-108. [\[Référence croisée\]](#)
83. Rownaghi, AA; Hedlund, J. Du méthanol aux hydrocarbures de la gamme essence : influence de la taille des nanocristaux et de la mésoporosité sur les performances catalytiques et la distribution des produits du ZSM-5. Ind. Ing. Chimique. Rés. 2011, 50, 11872-11878. [\[Référence croisée\]](#)
84. Jacobsen, CJH; Madsen, C. ; Houzvicka, J. ; Schmidt, moi; Carlsson, A. Monocristaux de zéolite mésoporeuse. Confiture. Chimique. Soc. 2000, 122, 7116-7117. [\[Référence croisée\]](#)
85. Chen, H. ; Wydra, J. ; Zhang, X. ; Lee, PS ; Wang, Z. ; Fan, W. ; Tsapatsis, M. Synthèse hydrothermale de zéolites avec une structure à empreinte mésoporeuse tridimensionnelle. Confiture. Chimique. Soc. 2011, 133, 12390-12393. [\[Référence croisée\]](#)
86. Janssen, A. ; Schmidt, moi; Jacobsen, C. ; Koster, A. ; de Jong, K. Étude exploratoire de la modélisation des mésopores avec du carbone pendant la zéolite la synthèse. Matière mésoporeuse microporeuse. 2003, 65, 59-75. [\[Référence croisée\]](#)
87. Koustova, M. ; Rasmussen, S. ; Koustov, A. ; Christensen, C. Décomposition directe du NO par rapport aux catalyseurs Cu-ZSM-5 et Cu-ZSM-11 conventionnels et mésoporeux : performances améliorées avec les zéolites hiérarchiques. Appl. Catal. B Environ. 2006, 67, 60-67. [\[Référence croisée\]](#)
88. Koo, J.-B. ; Jiang, N. ; Saravanamurugan, S. ; Bejblova, M. ; Musilova, Z. ; Cejka, J. ; Park, S.-E. Synthèse directe de modèles de carbone ZSM-5 mésoporeux utilisant le chauffage par micro-ondes. J. Catal. 2010, 276, 327-334. [\[Référence croisée\]](#)
89. Martinez, A. ; Arribas, M. ; Derewinski, M. ; Burkat-Dulak, A. Résistance améliorée au soufre du catalyseur bifonctionnel Pd/HZSM-5 comprenant une zéolite hiérarchique à structure de carbone. Appl. Catal. A Gen. 2010, 379, 188-197. [\[Référence croisée\]](#)
90. Zampieri, A. ; Mabande, GT; Selvam, T. ; Schwieger, W. ; Rudolph, A. ; Hermann, R. ; Sieber, H. ; Greil, P. Biotemplating d' éponges cylindrica de Luffa en macrostructures de zéolite hiérarchiques autoportantes pour réacteurs catalytiques structurés bio-inspirés. Maître. Sci. Ing. C 2006, 26, 130-135. [\[Référence croisée\]](#)
91. Dong, A. ; Wang, Y. ; Tang, Y. ; Ren, N. ; Zhang, Y. ; Yue, Y. ; Gao, Z. Tissu zéolitique à travers un modèle de cellules de bois. Av. Maître. 2002, 14, 926-929. [\[Référence croisée\]](#)
92. Valtchev, V. ; Smihi, M. ; Faust, A.-C. ; Vidal, L. Zéolitisation induite par la silice biominérale d'Equisetum Arvense. Angew. Chimique. Int. Éd. 2003, 42, 2782-2785. [\[Référence croisée\]](#) [\[Pub Med\]](#)
93. Zhu, S. ; Zhang, D. ; Li, Z. ; Furukawa, H. ; Chen, Z. Réplication précise des structures biologiques hiérarchiques par des oxydes métalliques Utilisation d'une méthode sonochimique. Langmuir 2008, 24, 6292-6299. [\[Référence croisée\]](#) [\[Pub Med\]](#)

94. Kamimura, Y. ; Tanahashi, S. ; Itabashi, K. ; Sugawara, A. ; Wakiyama, T. ; Shimajima, A. ; Okubo, T. Comportement de cristallisation de Zéolite bêta dans la synthèse assistée par graines sans OSDA. J. Phys. Chimique. C 2011, 115, 744-750. [\[Référence croisée\]](#)
95. Grose, RW; Flanigen, EM Nouvelles compositions de zéolite et procédés de préparation et d'utilisation de celles-ci. Brevet américain 4257885A, 24 Mars 1981.
96. Ng, E.-P. ; Goupil, J.-M. ; Vicente, A. ; Fernández, C. ; Retoux, R. ; Valtchev, V. ; Mintova, S. Caractéristiques de nucléation et de croissance cristalline de la zéolite de type EMT synthétisée à partir d'un système sans modèle organique. Chimique. Maître. 2012, 24, 4758-4765. [\[Référence croisée\]](#)
97. Wu, Q. ; Wang, X. ; Qi, G. ; Guo, Q. ; Des casseroles.; Meng, X. ; Xu, J. ; Deng, F. ; Ventilateur, F. ; Feng, Z. ; et coll. Synthèse durable de zéolites sans ajout d'organomodèles et de solvants. Confiture. Chimique. Soc. 2014, 136, 4019-4025. [\[Référence croisée\]](#)
98. Möller, K. ; Yilmaz, B. ; Jacubinas, RM; Müller, U. ; Bein, T. Synthèse en une étape de la bêta hiérarchique de la zéolite via la formation d'un réseau de nanocristaux uniformes. Confiture. Chimique. Soc. 2011, 133, 5284-5295. [\[Référence croisée\]](#)
99. Li, C. ; Wang, Y. ; Shi, B. ; Ren, J. ; Liu, X. ; Wang, Y. ; Guo, Y. ; Guo, Y. ; Lu, G. Synthèse de microsphères de zéolite MFI hiérarchiques avec des nanocristaux empilés. Matière mésoporeuse microporeuse. 2009, 117, 104-110. [\[Référence croisée\]](#)
100. Zhang, H. ; Chanson, K. ; Wang, L. ; Zhang, H. ; Zhang, Y. ; Tang, Y. Synthèse sans agent directeur de structure organique et induite par des graines de zéolite ZSM-5 mésoporeuse intracrystalline enrichie pour une réaction sélective de forme. ChemCatChem 2013, 5, 2874-2878. [\[Référence croisée\]](#)
101. Gu, F. ; Wei, F. ; Yang, JY ; Lin, N. ; Lin, GT ; Wang, Y. ; Zhu, JH Nouvelle stratégie de synthèse de zéolites mésoporeuses hiérarchiques. Chimique. Maître. 2010, 22, 2442-2450. [\[Référence croisée\]](#)
102. Xi, D. ; Soleil, Q. ; Xu, J. ; Cho, M. ; Cho, HS; Asahina, S. ; Li, Y. ; Deng, F. ; Terasaki, O. ; Yu, J. Approche de gravure par croissance in situ pour la préparation de zéolites macroporeuses hiérarchiques avec une activité catalytique et une sélectivité MTO élevées. J. Mater. Chimique. A 2014, 2, 17994-18004. [\[Référence croisée\]](#)
103. Weissenberger, T. ; Machoke, AG; Bauer, J. ; Dotzel, R. ; Casci, JL; Hartmann, M. ; Schwiager, W. Catalyseurs hiérarchiques ZSM-5 : effet de différentes dimensions de pores intracrystallins sur le comportement de désactivation du catalyseur dans la réaction MTO. ChemCatChem 2020, 12, 2461-2468. [\[Référence croisée\]](#)
104. Smeets, V. ; Gaigneaux, EM; Debecker, DP Catalyseur d'époxydation de zéolite TS-1 micro-/macroporeux hiérarchique préparé par cristallisation assistée par la vapeur. Matière mésoporeuse microporeuse. 2020, 293, 109801. [\[Réf. croisée\]](#)
105. Wang, Y. ; Wang, R. ; Xu, D. ; Soleil, C. ; Ni, L. ; Fu, W. ; Zeng, S. ; Jiang, S. ; Zhang, Z. ; Qiu, S. Synthèse et propriétés des zéolites MFI à structures hiérarchiques microporeuses, mésoporeuses et macroporeuses par une technique de coulage de gel. Nouveau J. Chem. 2016, 40, 4398-4405. [\[Référence croisée\]](#)
106. Wojciechowska, K. L'influence des processus de dessilication/désalumination sur les propriétés physicochimiques de la clinoptilolite. Mineur d'argile. 2019, 54, 111-119. [\[Référence croisée\]](#)
107. Jovic, TH; Kungwengwe, G. ; Moulin, AC ; Whitaker, IS Biomatériaux d'origine végétale : un examen de la bioimpression 3D et des applications biomédicales. Devant. Mécanique. Ing. 2019, 5, 19. [\[Réf. croisée\]](#)
108. Chmielewska, E. Adsorption zéolitique au cours de l'atténuation des polluants et du contrôle environnemental. J. Radioanal. Nucl. Chimique. Arctique. 2014, 299, 255-260. [\[Référence croisée\]](#)
109. Jakkula, VS ; Wani, SP Zéolites : amendements potentiels du sol pour améliorer l'efficacité de l'utilisation des nutriments et de l'eau et l'agriculture Productivité. Sci. Rév. Chimique. Commun. 2018, 8, 1-15. Disponible en ligne : www.tsijournals.com (consulté le 1er juillet 2022).
110. Inglezakis, VJ; Zorpas, AA (Eds.) Manuel des zéolites naturelles ; Bentham Science Publishers : Sharjah, Émirats arabes unis, 2012.
111. Li, Z. Utilisation de zéolite modifiée par un tensioactif comme support d'engrais pour contrôler la libération de nitrate. Matière mésoporeuse microporeuse. 2003, 61, 181-188. [\[Référence croisée\]](#)
112. Mihok, F. ; Macko, J. ; Oriňnak, A. ; Oriňnaková, R. ; Koval', K. ; Sisáková, K. ; Petruš, O. ; Kostecká, Z. Engrais à libération contrôlée d'azote à base de zéolite clinoptilolite : étude du processus de préparation et des propriétés de libération en utilisant la dynamique moléculaire. Curr. Rés. Maintien vert. Chimique. 2020, 3, 100030. [\[Réf. croisée\]](#)
113. Maharani, DK ; Dwiningsih, K. ; Savane, RT ; Andika, PMV Utilisation de composites de zéolite et de chitosane comme engrais à libération lente. Dans Actes de la Conférence internationale sur la science et la technologie (ICST 2018) ; Atlantis Press : Amsterdam, Pays-Bas, 2018 ; Volume 1, p. 179-182. [\[Référence croisée\]](#)
114. Colella, C. Progrès récents dans les applications des zéolites naturelles basées sur l'interaction de surface externe avec des cations et des molécules. Goujon. Le surf. Sci. Catal. 2007, 170, 2063-2073. [\[Référence croisée\]](#)
115. Reháková, M. ; Cuvanová, S. ; Dzivak, M. ; Rimár, J. ; Gaval'ová, Z. Utilisations agricoles et agrochimiques de la zéolite naturelle du type clinoptilolite. Curr. Avis. Matériau à semi-conducteurs. Sci. 2004, 8, 397-404. [\[Référence croisée\]](#) 116.
- del Pino, JN ; Padrón, IA ; Martín, MG ; Hernández, JG Libération de phosphore et de potassium provenant d'engrais à libération lente à base de phillipsite. J. Contrôle. Sortie 1995, 34, 25-29. [\[Référence croisée\]](#)
117. Jha, VK; Hayashi, S. Modification sur la zéolite clinoptilolite naturelle pour sa capacité de rétention NH4+. J. Hazard. Maître. 2009, 169, 29-35. [\[Référence croisée\]](#) [\[Pub Med\]](#)
118. Rabai, KA Amélioration des engrais composés d'azote, de phosphore et de potassium formulés à l'aide de zéolite. Afr. J. Biotechnologie. 2012, 11, 12825-12829. [\[Référence croisée\]](#)
119. Baerlocher, C. ; Mccusker, LB; Olson, DH Atlas des types de structures zéolites ; Elsevier : Amsterdam, Pays-Bas, 2007.
120. Gupta, P. ; Khanday, Washington ; Majid, SA ; Kushwa, V. ; Vers Mars.; Tomar, R. Étude de la sorption des oxoanions métalliques des eaux usées sur un analogue de laumontite modifié par un tensioactif. J. Environ. Chimique. Ing. 2013, 1, 510-515. [\[Référence croisée\]](#)

121. Misaelides, P. Application des zéolites naturelles à l'assainissement de l'environnement : une brève revue. Matière mésoporeuse microporeuse. 2011, 144, 15-18. [\[Référence croisée\]](#)
122. Oliveira, C. ; Rubio, J. Nouvelle base pour l'adsorption de polluants ioniques sur des zéolites modifiées. Mineur. Ing. 2007, 20, 552-558. [\[Référence croisée\]](#)
123. Warchol, J. ; Misaelides, P. ; Pétrus, R. ; Zamboulis, D. Préparation et application de matériau zéolithique organo-modifié pour l'élimination des chromates et des iodures. J. Hazard. Maître. 2006, 137, 1410-1416. [\[Référence croisée\]](#) [\[Pub Med\]](#)
124. Gorre, K. ; Yenumula, S. ; Himabindu, V. Une étude sur l'adsorption d'ammonium en utilisant de l'heulandite naturelle et de l'heulandite activée par le sel. Int. J. Innov. Appl. Goujon. 2016, 14, 483-488.
125. Omar, OL ; Ahmed, Ohio ; Muhamad, AMN Minimiser la volatilisation de l'ammoniac dans les sols gorgés d'eau grâce au mélange d'urée avec des eaux usées de zéolite et de sagou. Int. J. Phys. Sci. 2010, 5, 2193-2197.
126. Ramesh, K. ; Biswas, AK ; Somasundaram, J. ; Rao, AS Zéolites nanoporeuses en agriculture : état actuel et problèmes à venir. Curr. Sci. 2010, 99, 760-764.
127. Dwairi, IM Évaluation du tuf zéolithique jordanien comme engrais à libération lente contrôlée pour le NH₄⁺. Environ. Science de la Terre. 1998, 34, 1–4. [\[Référence croisée\]](#)
128. Eroglu, N. ; Emekci, M. ; Athanassiou, CG Applications des zéolites naturelles sur l'agriculture et la production alimentaire. J. Sci. Agriculture alimentaire. 2017, 97, 3487-3499. [\[Référence croisée\]](#)
129. Yuvaraj, M. ; Subramanian, KS Développement d'un engrais Zn à libération lente utilisant la nano-zéolite comme support. J. Plante Nutr. 2018, 41, 311-320. [\[Référence croisée\]](#)
130. Li, J.-X. ; Wee, CD-D. ; Sohn, B.-K. Réponse à la croissance du piment fort appliqué avec de l'ammonium (NH₄⁺) et du potassium (K⁺)-chargé Zéolite. Coréen J. Soil Sci. Fert. 2010, 43, 741-747.
131. Li, Z. ; Zhang, Y. ; Li, Y. Zéolite comme engrais à libération lente sur les rendements et la qualité des épinards dans un test en serre. J. Plante Nutr. 2013, 36, 1496-1505. [\[Référence croisée\]](#)
132. Bansawal, AK ; Rayalu, SS ; Labhasetwar, NK ; Juwarkar, AA ; Devotta, S. Zéolite modifiée par un tensioactif à libération lente Engrais pour Phosphore. J. Agric. Chimie alimentaire. 2006, 54, 4773-4779. [\[Référence croisée\]](#)
133. Wee1, C. ; Li1, BSJ Effet de la zéolite chargée d'ammonium et de potassium sur la croissance du chou frisé (Brassica alboglabra) et les propriétés du sol. Suis. J. Plant Sci. 2013, 4, 1976-1982.
134. Pasqualini, E. ; Civolani, S. ; Grappadelli, LC Technologie des films de particules : Approche pour un contrôle biorationnel de *Cacopsylla pyri* (Rhynchota Psyllidae) en Italie du Nord. Taureau. Insectologie 2002, 55, 39-42.
135. Puterka, GJ ; Glenn, DM ; Sekutowski, DG ; Unruh, TR ; Jones, SK Progrès vers des formulations liquides de films de particules pour le contrôle des insectes et des maladies chez le poirier. Environ. Entomol. 2000, 29, 329-339. [\[Référence croisée\]](#)
136. Larentzaki, E. ; Shelton, A. ; Plate, J. Effet du film de particules de kaolin sur Thrips tabaci (Thysanoptera : Thripidae), ponte, alimentation et développement sur les oignons : une étude de cas en laboratoire et sur le terrain. Protection des cultures. 2008, 27, 727-734. [\[Référence croisée\]](#)
137. Évaluation des risques liés au silicate de sodium et d'aluminium – zéolite A. HERA. 2004. Disponible en ligne : <https://www.heraproject.com/RiskAssessment.cfm?SUBID=8> (consulté le 1er juillet 2022).
138. Ma, Y. ; Zhu, M. ; Shabala, L. ; Zhou, M. ; Shabala, S. Le conditionnement des racines avec hypoxie augmente la tolérance au stress acide et à l'aluminium en atténuant l'activation des canaux d'efflux K⁺ par les ROS dans l'orge : aperçu des mécanismes de tolérance croisée. Physiol des cellules végétales. 2016, 57, 160-173. [\[Référence croisée\]](#) [\[Pub Med\]](#)
139. Zheng, SJ ; Yang, JL Sites cibles de phytotoxicité de l'aluminium. Biol. Usine. 2005, 49, 321-331. [\[Référence croisée\]](#)
140. Rengel, Z. ; Zhang, W. Rôle de la dynamique du calcium intracellulaire dans le syndrome de toxicité de l'aluminium. Nouveau Phytol. 2003, 159, 295-314. [\[Référence croisée\]](#)
141. Bojórquez-Quintal, E. ; Escalante-Magaña, C. ; Echevarria-Machado, I. ; Martínez-Estévez, M. Aluminium, ami ou ennemi du supérieur Plantes dans les sols acides. Devant. Scie végétale. 2017, 8, 1767. [\[Réf. croisée\]](#) [\[Pub Med\]](#)
142. Currie, HA ; Perry, CC Silice dans les plantes : études biologiques, biochimiques et chimiques. Anne. Bot. 2007, 100, 1383-1389. [\[Référence croisée\]](#) [\[Pub Med\]](#)
143. Triantafyllidis, CS ; Vlessidis, AG ; Nalbandian, L. ; Evmiridis, NP Effet du degré et du type de méthode de désaluminisation sur les caractéristiques structurales, de composition et acides des zéolites H-ZSM-5. Matière mésoporeuse microporeuse. 2001, 47, 369-388. [\[Référence croisée\]](#)
144. Szostak, R. Méthodes de synthèse secondaires. Dans les études en science des surfaces et catalyse ; Elsevier : Amsterdam, Pays-Bas, 2001 ; Chapitre 6 ; Volume 137, pages 261 à 297. [\[Référence croisée\]](#)
145. Fenoglio, I. ; Croce, A. ; Di Renzo, F. ; Tiozzo, R. ; Fubini, B. Zéolites de silice pure (Porosils) comme solides modèles pour l'évaluation des caractéristiques physicochimiques déterminant la toxicité de la silice pour les macrophages. Chimique. Rés. Toxicol. 2000, 13, 489-500. [\[Référence croisée\]](#)
146. Silaghi, MC ; Chizallet, C. ; Raybaud, P. Enjeux sur les aspects moléculaires de la désaluminisation et de la desilication des zéolithes. Microporeux Matière mésoporeuse. 2014, 191, 82-96. [\[Référence croisée\]](#)
147. Petouchkov, A. ; Ndiège, N. ; Salem, Alaska ; Larsen, SC Toxicité des nanomatériaux de silice : zéolites, silice mésoporeuse et nanoparticules de silice amorphe. Dans Avancées en toxicologie moléculaire ; Elsevier : Amsterdam, Pays-Bas, 2010 ; Tome 4. [\[CrossRef\]](#)
148. Suzuki, Y. Effets cancérigènes et fibrogènes des zéolites : observations préliminaires. Environ. Rés. 1982, 27, 433-445. [\[Référence croisée\]](#)
149. Lehman, SE ; Larsen, SC Environmental Science Nano zéolite et nanomatériaux de silice mésoporeuse : des synthèses plus vertes, Applications environnementales et toxicité biologique. Environ. Sci. Nano 2014, 1, 200-213.
150. Shevlin, S. Regard plus approfondi sur les zéolites. Nat. Maître. 2020, 19, 1038-1039. [\[Référence croisée\]](#)

151. Cejka, J. ; Millini, R. ; Opanasenko, M. ; Serrano, DP; Roth, WJ Avancées et défis dans la synthèse et la catalyse des zéolites. Catal. Aujourd'hui 2020, 345, 2-13. [\[Référence croisée\]](#)
152. Marselos, M. ; Vainio, H. Propriétés cancérigènes des agents pharmaceutiques évaluées dans le cadre du programme Monographies du CIRC. Carcinogénèse 1991, 12, 1751-1766. [\[Référence croisée\]](#) [\[Pub Med\]](#)