



N° d'ordre : M2/IP/2022

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Industries Pétrochimiques

Spécialité : Génie Pétrochimique

Thème

ETUDE STRUCTURALE D'UN TAMIS MOLECULAIRE DE

TYPE X

Présenté par :

M^{elle} KHALDI Meriem BATOUL

Soutenu le 12/05/2022 devant le jury composé de :

Président :	S. BENDENIA	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	Z.MOHAMED SEGHEIR	MAA	Université de Mostaganem
Rapporteur :	H. MERAD DIB	MCB	Université de Mostaganem

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier le DIEU le tout puissant pour m'avoir donné : le courage, la patience et la bonne santé afin de mener ce projet à terme.

Le travail présenté dans ce mémoire est réalisé au département de Génie des Procédés de l'université de Mostaganem, dirigé par Madame **Hanaa MERAD DIB**, Maitre de conférences B à l'Université de Mostaganem, à qui j'exprime ma gratitude pour tous les conseils et encouragements qu'elle m'a prodigués pendant toute la durée de ce travail.

Je tiens à remercier Madame **Souhila BENDENIA**, Professeur à l'Université de Mostaganem, pour tous les conseils et aide précieuse qu'elle m'a prodigués durant ce mémoire et aussi d'avoir accepté de présider ce jury, malgré ses occupations et ses responsabilités.

Je remercie très vivement Madame **Zahira MOHAMED SEGHEIR**, Maitre assistant A à l'Université de Mostaganem, de l'honneur qu'elle ma fait en acceptant de juger mon travail, qu'elle trouve ici le témoignage de mon profond respect.

Que toutes personnes ayant contribué, de prés ou de loin, à l'aboutissement de ce travail trouvent ici le témoignage de mon profond respect.

Dédicace

À ma très chère mère

Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte .

À mon très cher père

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour toi. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien-être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices.

À mes très chers parent que dieu tout-puissant vous protège et vous donne la santé, la longue vie et plein de bonheur.

À ma chère sœur

En témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour toi. Malgré la distance, tu es toujours dans mon cœur.

À mon très cher frère

Mon cher frère présent dans tous mes moments d'examens par son soutien moral et ses belles surprises sucrées. Je te souhaite un avenir plein de joie, de bonheur et de réussite dans ta vie.

À tous les membres de ma famille, petits et grands

pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire.

À tous mes amis(es) et mes collègues

pour leur appui et leur encouragement.

A Sakina, Amina, Ghania et Assala.

Sommaire

Remerciement	
Dédicace	
Introduction générale.....	01
Chapitre I : Généralités sur les zéolithes	
I.1. Introduction.....	04
I.2. Les zéolithes.....	04
I.2.1. Généralités.....	04
I.2.2. Définition et structure des zéolithes.....	05
I.2.3. Classification.....	07
I.2.3. a. Classification des zéolithes selon leurs morphologies	07
I.2.3. b. Classification des zéolithes à base du diamètre effectif des pores.....	08
I.2.3. c. Classification des zéolithes selon leur composition chimique	08
I.3. Les zéolithes X.....	08
I.3.1. Généralités	08
I.3.2. Composition chimique.....	08
I.3.3. Structure de la charpente	09
I.5. Applications industrielles.....	10
I.5.1. Adsorption	10
I.5.2. Catalyse.....	10
I.5.3. L'échange ionique.....	11
I.6. Méthodes de caractérisations	11
I.6.1. Diffraction des rayons X « DRX »	11
I.6.2. Etude texturale par adsorption d'azote BET.....	11
I.6.3. Caractérisation morphologique MEB.....	12
I.6.4. Caractérisation par ATD et ATG.....	12
I.7. Conclusion	12
BIBLIOGRAPHIE.....	14

Chapitre II : Modification et caractérisation de la zéolithe X échangée par les ions cuivre

II.1. Introduction.....	16
II.2. Echange ionique.....	16
II.3. Caractérisations	17
II.3.1. Caractérisation structurale par D.R.X.....	17
II.3.2. Etude texturale par adsorption d'azote.....	19
II.3.3. Caractérisation morphologique.....	20
II.3.4. Caractérisation par ATD et ATG.....	21
II.4. Conclusion.....	24
BIBLIOGRAPHIE.....	26

Chapitre III : Modélisation des profils de raies de diffraction

III.1. Introduction.....	26
III.2. Origine d'un diagramme de diffraction par un polycristal.....	26
III .2.1. Paramètre définissant un profil de raie de diffraction	26
III .2.1.1. La position des raies	27
III .2.1.2. L'Intensités intégrés	27
III .2.1.3. Le fond continu.....	27
III .2.1.4. Le profil des raies	27
III .2.1.4. 1. Paramètres de position	28
a. Position définie par le maximum d'intensité	28
b. Position définie par le centre gravité	28
III .2.1.4. 2. Largeur d'un pic de diffraction	28
a. Largeur à mi-hauteur (FWHM).....	28
b. Largeur intégrale β	29
III.3. Paramètres définissant un profil de raie de diffraction (indexation)	30
III.4. Origine des profils de raie	30
III.4.1. Fonction instrumentale $g(x)$	30
III. 4 .2 . Fonction intrinsèque ou vrai $f(x)$	31

III. 5. Facteur influant sur l'intensité diffractée	31
III. 5. 1. Facteur de Lorentz	31
III. 5. 2. Facteur de polarisation	31
III. 5.3. Facteur de multiplicité	32
III. 5. 4. Facteur de température	32
III .5. 5. L'extinction	32
III. 6. Modélisation des profils de raies de diffraction	33
III.6.1. Les facteurs nécessaires pour la modélisation du profil des raies	33
III.6.2. La modélisation des paramètres	33
III.6.2.1. La modélisation du fond continu	33
III.6.2.2. L'asymétrie des pics de diffraction	34
III.6.2.3. La correction de L'orientation préférentielle	34
III.7. Fonctions général utilisées pour modéliser les profils de diffraction	35
III.7.1. Définition de la fonction pseudo Voigt	35
III.8. Affinement structural	36
III.8.1. Principe des méthodes d'affinement	37
III.8.2. Les objectifs d'un affinement	37
III.8.3. Facteur de fiabilité d'un affinement	37
III.9. Conclusion	38
BIBLIOGRAPHIE	39
Chapitre IV : Affinement de profil de la zéolithe X échangée par les ions cuivre	
IV.1. Introduction	40
IV.2. Présentation du fichier de données pour la simulation	40
IV.3. Protocole d'affinement avec le logiciel « FULLPROF »	40
IV.3.1. Création de fichier de travail	40
IV.3.2. Général	41
IV.3.3. Patterns	42
a - Data file/Peak shape	43
b - Background type	45
c- Excluded Regions « Région exclue »	46
IV.3.4. Phases	47
a-contribution to patterns	48
b-Symmetry	49

IV.3.5. Refinement	50
a- Profile	51
b- Instrumental.....	52
IV.4. Enregistrement du programme	53
IV.5. Lancement du premier calcul	53
IV.6. Amélioration de l'ajustement	55
I V.7.Résultat d'affinement des diffractogrammes des solides	55
IV.7.1. Les paramètres de maille	55
IV.7.2. Les intensités indexées	58
IV.8. Conclusion	60
BIBLIOGRAPHIE	61
Conclusion générale	62

تشكل الزيوليت الاصطناعي فئة مهمة من المواد الصلبة التي تستخدم على نطاق واسع في العديد من المجالات ، مثل التبادل الأيوني والامتصاص والفصل والحفز.

الدراسة المقدمة في هذه الأطروحة مخصصة للتبادل الأيوني للزيوليت X بواسطة أيونات النحاس. بعد ذلك ، خضعت هذه المواد لسلسلة من التحليلات بتقنيات مختلفة (RX ، MEB ، ATD / ATG ، BET).

يعد وصف بنية وتوزيع الكاتيونات التي تم إدخالها في بنية الزيوليت دراسة مهمة للغاية وهو أحد المعلمات الرئيسية اللازمة لفهم الظواهر المرتبطة بهيكل هذه المواد الصلبة.

يعد حيود الأشعة السينية طريقة قوية جدًا لفحص المواد الصلبة البلورية. لهذا الغرض ، فإن دقة الهيكل المادي ضرورية. مع وضع ذلك في الاعتبار ، كنا مهتمين بتتقنية ملف تعريف زيوليت NaX وتلك التي يتم تبادلها بواسطة النحاس. يتم إجراء التحسين باستخدام برنامج FULLPROF.

Résumé:

Les zéolithes synthétiques constituent une classe importante de matériaux solides qui sont largement utilisés dans de nombreux domaines, tels que l'échange d'ions, l'adsorption, la séparation et la catalyse.

L'étude présentée dans ce mémoire est consacrée à la modification cationique d'une zéolithe X par les ions cuivre. Par la suite les zéolithes sont caractérisées par différentes techniques (RX, MEB, ATD/ATG, BET).

La description de la structure et la distribution de cations introduits dans la structure des zéolithes est une étude très importante est l'un des paramètres clés nécessaires à la compréhension des phénomènes liés à la structure de ces solides.

La diffraction de rayons X est une méthode très puissante pour l'investigation des solides cristallins. A cet effet, la résolution de structure de matériaux est nécessaire. Dans cette optique, nous nous sommes intéressés à l'affinement de profil des zéolithes NaX et celles échangées par le cuivre. L'affinement est réalisé à l'aide du logiciel FULLPROF.

Résumé

Abstract

Synthetic zeolites are an important class of solid materials that are widely used in many fields, such as ion exchange, adsorption, separation and catalysis.

The study presented in this thesis is devoted to the cationic modification of a zeolite X by copper ions. Subsequently, the zeolites are characterised by different techniques (XRD, SEM, DTA/GTA, BET).

The description of the structure and distribution of cations introduced in the structure of zeolites is a very important study and is one of the key parameters necessary to understand the phenomena related to the structure of these solids.

X-ray diffraction is a very powerful method for the investigation of crystalline solids. For this purpose, the resolution of the structure of materials is necessary. In this perspective, we are interested in the profile refinement of NaX and copper exchanged zeolites. The refinement is carried out using the FULLPROF software.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les zéolithes et plus particulièrement les zéolithes faujasites X sont des solides microporeux, avec une structure fondée sur une charpente rigide anionique comportant des canaux et des cavités bien définis. La structure microporeuse de ces matériaux leur confère des propriétés remarquables qui sont mises à profit dans de nombreux domaines. Les zéolithes X peuvent faire l'objet d'un échange d'ions avec divers cations afin de modifier leurs propriétés et leurs performances pour les utiliser dans des différentes applications.

La cristallinité, la gamme de tailles et de formes de pores existante, le large panel de compositions chimiques possibles, font que les zéolithes ont trouvé leur place dans un grand nombre de procédés. La production mondiale atteint actuellement 4 millions de tonnes par an.

L'échange ionique s'accompagne quelquefois, de dégradations cristallines. L'altération des propriétés structurales et texturales des zéolithes modifiées est généralement étudiées par les analyses physicochimiques.

La description de la structure et la distribution de ces cations dans la structure zéolithique après échange est une étude très importante est l'un des paramètres clés nécessaires à la compréhension des phénomènes d'adsorption et des sélectivités moléculaires.

Les matériaux étudiés dans ce travail sont des zéolithes X. Il faut savoir que l'intérêt industriel pour les zéolithes s'est développé vu leurs propriétés d'échange ionique [1].

Pendant cette étude, nous avons modifié ces zéolithes par un cation divalent qui est le cuivre. Le choix de la zéolithe s'explique par le fait que des zéolithes, présentant un rapport Si/Al aussi bas que celui de la NaX, ont une affinité nettement plus grande pour l'introduction de cations polyvalents. Par ailleurs, l'introduction des ions Cu^{2+} dans la zéolithe, par échange cationique, modifie fortement le comportement physico-chimique de ces solides, lequel sera confirmé par différentes techniques d'analyses.

La diffraction de rayons X est une méthode très puissante pour l'investigation des solides cristallins. En utilisant cette technique, on peut obtenir des informations structurales et microstructurales. L'utilité de la méthode de diffraction sur poudre l'un des outils les plus essentiels dans la caractérisation structurale des matériaux a été prouvé aussi bien dans le domaine industriel.

Les études sur poudres peuvent aussi être préférées. Par exemples, dans le cas du suivi des changements structuraux (transitions de phase ou réactions chimiques), la diffraction des rayons X sur poudres permet de travailler avec le même échantillon, même si sa qualité

INTRODUCTION GENERALE

cristalline se dégrade. Les études sur poudres s'imposent également pour les composés industriels utilisés sous forme pulvérulente, dont les propriétés structurales doivent être rigoureusement contrôlées (cas des composés pharmaceutiques).

Grâce au formalisme mathématique mis au point par H. M. Rietveld en 1969 [2], l'affinement de la structure sur poudres est effectué en ajustant le profil total d'un diagramme de diffraction. Cet ajustement permet d'affiner les paramètres d'un modèle déjà défini et d'extraire le maximum d'informations structurales à partir du profil de diagramme.

De nombreux logiciels de détermination de structure sur poudres ont été développés au cours de la dernière décade, on peut citer les logiciels du domaine public : ESPOIR [3], FOX [4] et FULLPROF [5], ou commercialisés: GSAS [6] et TOPAX [7].

Actuellement, la détermination de structure des composés polycristallins de plus en plus complexes avec des mailles de plus en plus grandes telles que les zéolithes peut être réalisée au moyen de la diffraction des rayons X sur poudre.

A cet effet, la résolution de structure de matériaux est nécessaire. Dans cette optique, nous nous sommes intéressés à l'affinement de profil des zéolithes NaX et celle échangée par un cation divalent le cuivre. Une fois échangée, la zéolithe obtenue a été caractérisé par la diffraction des rayons X afin d'avoir des diagrammes bien adaptés à une étude cristalline. L'affinement est réalisé à l'aide du logiciel FULLPROF.

Le présent travail est scindé en quatre chapitres:

Le premier chapitre, consiste à une description détaillée de la zéolithe 13X. Ce matériau composé d'une charpente aluminosilicate suscite un intérêt grandissant vu ses propriétés physico-chimiques.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les caractérisations réalisées pour les différentes zéolithes étudiées.

Le chapitre trois décrit brièvement d'abord les notions fondamentales de la diffraction des rayons X ainsi que la modélisation des profils de raies de diffraction..

Dans le dernier chapitre, nous présenterons le programme FULLPROF et nous détaillerons la stratégie d'affinement de profil des diagrammes DRX obtenus pour les matériaux zéolithiques. L'affinement nous permettra d'exploiter au mieux ces diagrammes.

Le mémoire est finalisé par une conclusion générale dans laquelle sont regroupés les principaux résultats obtenus.

INTRODUCTION GENERALE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. Freund, C. Marcilly, *Rev. Inst. Français du pétrole*, 27 (1972) 247.
- [2] H. M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Cryst.* 2 (1969) 65-71.
- [3] A. Le Bail, *Mater. Sci. Forum*, 378-381 (2001) 65-70.
- [4] V. Favre-Nicolin, R. Cerny, *J. Appl. Cryst.*, 35 (2002) 734-743.
- [5] C. J. Rodriguez, Abstract of satellite meeting on powder diffraction of the XVth IUCR Congress, Toulouse, France, (1990) 127-128.
- [6] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, Los Alamos National Laboratory n°LAUR-86-748, (2000).
- [7] Bruker AXS GmbH, TOPAS User's Manual, (2000).

Chapitre I :
Généralités sur les zéolithes

I.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons présenter une étude bibliographique sur les zéolithes. Ces solides constituent une classe importante de matériaux solides aluminosilicates poreux cristallins, qui sont largement utilisés dans de nombreux domaines tels que : l'échange d'ions, l'adsorption, la séparation et la catalyse.

Nous allons nous intéresser, plus particulièrement, aux zéolithes NaX présentant un rapport Si/Al bas et ayant une affinité nettement plus grande pour l'introduction des cations Cuivre par échange cationique, qui modifie fortement le comportement physico-chimique de ces solides

I.2. LES ZEOLITHES

I.2.1. Généralités

Les zéolithes sont des minéraux poreux cristallins. Ce sont généralement des aluminosilicates que l'on trouve dans les bassins sédimentaires et dans des régions volcaniques. Elles furent découvertes pour la première fois par le minéralogiste suédois Cronstedt [1]. Les zéolithes appartiennent à la famille des tectosilicates. Leur structure cristalline tridimensionnelle résulte de l'agencement de tétraèdres TO_4 (« T » étant un atome à coordinence tétraédrique représentant généralement les éléments Si et Al) deux tétraèdres adjacents partageant un même atome d'oxygène (Figure I.1). Le rapport Si/Al des zéolithes peut varier de 1 jusqu'à l'infini. Dans les matériaux purement siliciques ($T = Si$), le silicium étant tétravalent, la charpente minérale est neutre. La substitution partielle du silicium par l'aluminium (trivalent) crée une charge négative au sein de la charpente minérale qui implique également la présence de cations de compensation occlus dans les cavités de celle-ci. Typiquement, les cations de compensation sont des métaux alcalins (ex. $Na^+, K^+ \dots$) ou alcalino-terreux (ex. $Ca^{2+}, Ba^{2+} \dots$) auxquels s'ajoutent, dans le cas des zéolithes synthétiques, des cations ammonium (NH_4^+), alkyl- ou aryle-ammonium (R_4N^+ avec R= méthyl, éthyle, propyl...). Il convient de noter également que le terme « zéolithe » n'est pas restreint aux aluminosilicates mais désigne également tout solide microporeux cristallisé à base de silice dans lequel une partie du silicium est substituée par d'autres éléments tels que des éléments trivalents ($T = Al, Ga, [2] B, [3] Fe[4] \dots$), et tétravalents ($T = Ge, [5] Ti[6] \dots$). La synthèse de ces matériaux est maintenant bien maîtrisée et l'introduction dans le milieu réactionnel d'entités moléculaires du type cations ammonium quaternaire, amines, ... , servant

d'empreintes autour desquelles se construit l'édifice minéral, a permis l'élaboration de nombreux matériaux microporeux apparentés aux zéolithes comme les aluminophosphates ou les gallo phosphates.

A ce jour, 229 types structuraux différents de matériaux zéolitiques, comprenant également les matériaux phosphates, sont répertoriés dans la base de l'international Zéolite Association (IZA) [7]. Un code de trois lettres est attribué à chaque topologie de charpente. Ces codes sont mnémoniques et font référence à un solide existant, naturel ou synthétique.

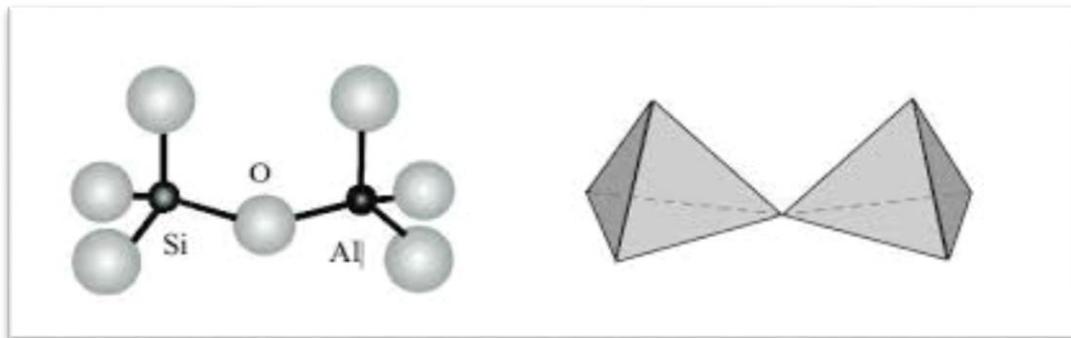


Figure I.1 : Schéma de l'assemblage des tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- .

I.2.2. Définition et structure des zéolithes

En 1756, le minéralogiste Baron Crönstedt a découvert la Stilbite. Ce minéral, sous l'effet de la chaleur perdait de l'eau en donnant l'impression de bouillir. Cronstedt le baptisa « zéolithe », du grec « zeo », qui veut dire « bouillir » et « lithos » qui signifie « pierre ». Depuis cette première découverte, la famille des zéolithes s'est agrandie et compte parmi les minéraux les plus abondants sur la terre. Actuellement près de deux cents zéolithes sont connues dont une quarantaine naturelle.

Zéolithe, illustré sur la figure I.2, est un cristal formé d'un squelette microporeux d'aluminosilicate, dont les espaces vides connectés sont initialement occupés par des cations et des molécules d'eau.

Les zéolithes sont des polymères inorganiques cristallins structurellement complexes, basés sur une suite indéfinie tridimensionnelle de structures quadri-connectées de AlO_4 et de SiO_4

tétraédriques, liées entre elles par un échange d'ions oxygène. Chaque AlO_4 tétraédrique présent dans la structure apporte une forte charge négative qui est contrebalancée par un ou plusieurs cations, tels Ca^{2+} , Mg^{2+} ou K^+ .

La formule générale d'une maille de zéolithe est la suivante :



Où M : est le cation compensateur de charge de valence n ;

x et y : sont le nombre total de tétraèdres AlO_4 et SiO_4 par maille ;

z : est le nombre de molécule d'eau physisorbé par maille.

Le rapport y/x étant variable selon les zéolithes, il représente le rapport atomique Si/Al variant d'une valeur minimale unité à l'infini.

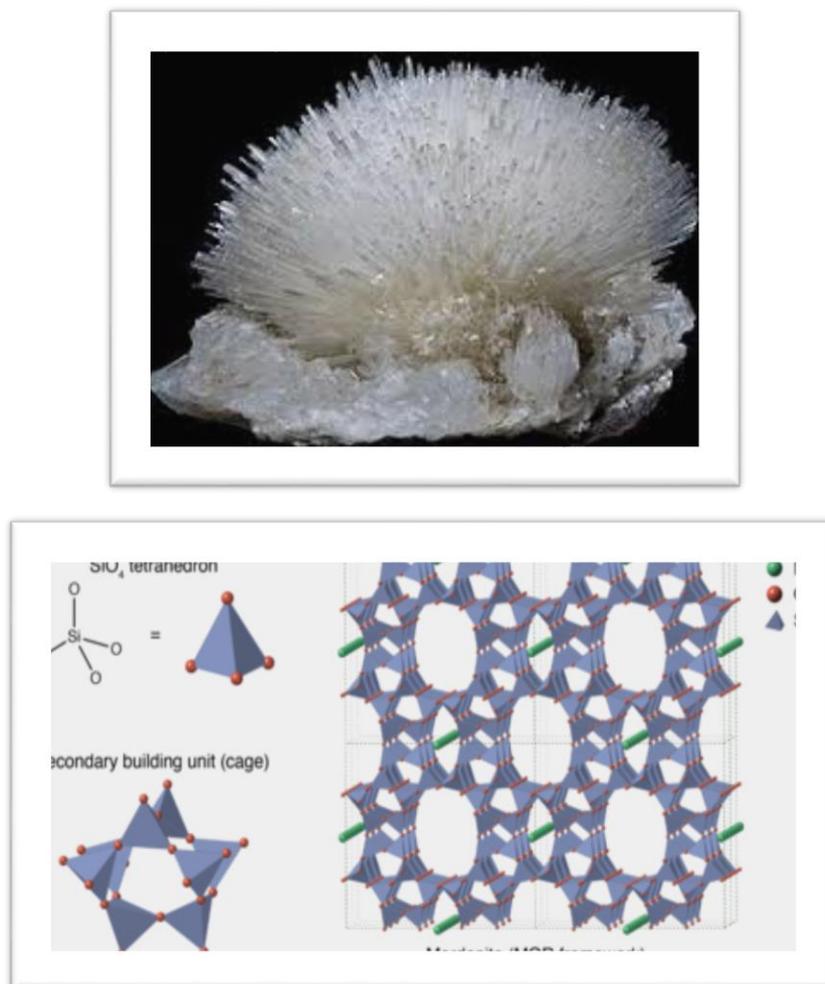


Figure I.2 : Schéma de zéolithes.

I.2.3. Classification

Les zéolithes sont classées selon leur morphologie [8], la structure cristalline [9, 10,11], la composition chimique [12] et le diamètre des pores [13,14].

I.2.3. a. Classification des zéolithes selon leurs morphologies

Smith [15], Fischer [16] et Breck [17] ont classé les zéolithes selon leur différents SBU, schématisé sur la figure I.3, ces SBU sont des aluminosilicates qui forment la composition de base des charpentes zéolitiques.

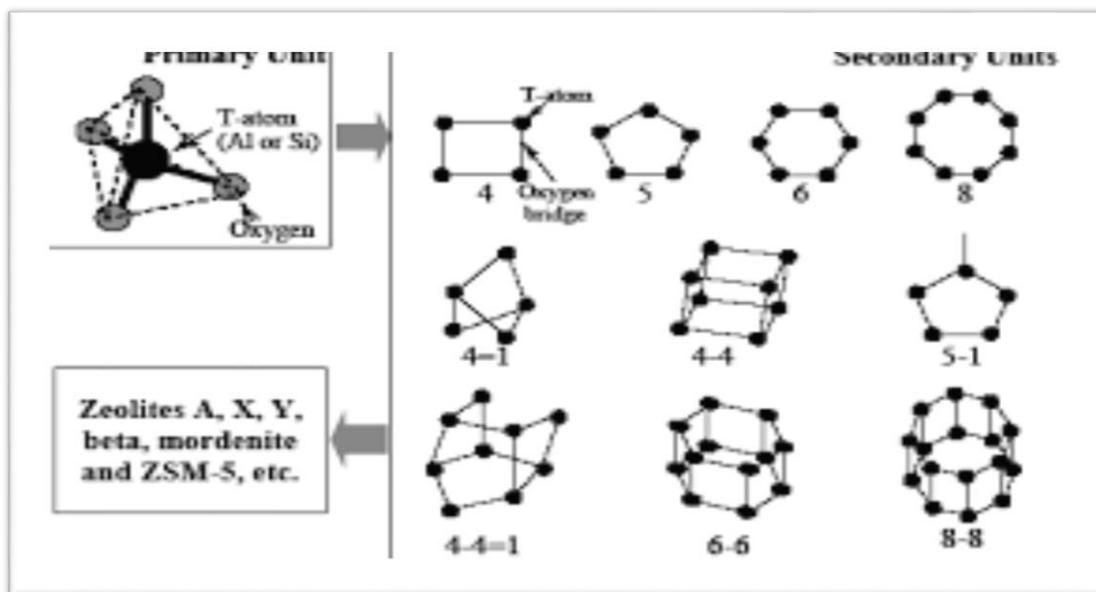


Figure I-3 : Représentation schématique de la construction des zéolithes.

Structurellement, les zéolithes sont formées par des unités de construction primaire et secondaire (primary and secondary building units SBU), ces unités primaires sont tous simplement les tétraèdres SiO_4 et AlO_4 . Les atomes Si ou Al se trouvent au centre des tétraèdres avec 4 atomes d'oxygène liés en covalence. A partir de ces unités primaires, plusieurs unités secondaires de construction peuvent être formées la construction covalente d'atome d'oxygène, ce qui s'appelle un pont d'oxygène. Les SBU sont caractérisés par une forme géométrique simple. La structure des zéolithes est finalement constituée par des SBU [18].

I.2.3. b. Classification des zéolithes à base du diamètre effectif des pores

Les zéolithes sont aussi classées selon le diamètre des pores qui dépend du nombre de tétraèdres présents dans les ouvertures des anaux qui entourent les pores, Barrer[19] a classé les zéolithes en 5 groupes. Sand et al[19] a modifié la classification en 3 groupes.

En 1988, Davies et al ont découvert le tamis moléculaire aluminophosphate a très large pore la VPI-5, qui contiennent 18 anaux dans l'ouverture des pores [20]. Des tamis moléculaire avec des pores extra large qui contiennent 20 anaux dans leur ouvertures nommés cloverite ont été synthétisé [21], des matériaux dans les ouvertures contiennent 14 anaux nommés UTD-1 sont aussi reportés [22].

I.2.3. c. Classification des zéolithes selon leur composition chimique

Flanigen [23] a classé les zéolithes selon leur composition chimique, regroupé dans le tableau I.1 suivant.

Zéolithes faiblement siliciques	Si/Al=1-1,5	A, X, Sodalite...etc.
Zéolithes moyennement siliciques	Si/Al=2-5	Erionite, chabazites, mordenite, X, Y, L, Ω ...etc.
Zéolithes fortement siliciques	Si/Al=5-500	MFI, FER, BEA...etc.
Zéolithes purement siliciques	Si/Al= ∞	Si-MFI (silicalite-1), Si-MER (silicalite-2), Si-ZSM-48, Si-UTD-1...etc.

Tableau I.1 : classification des zéolithes selon leurs compositions chimiques.

I.3. LES ZEOLITHES X

I.3.1. Généralités

La zéolithe 13X, noté également NaX est formé à partir des cations de compensation Na^+ , sa structure est l'une des plus poreuses connue.

I.3.2. Composition chimique

La formule chimique de la zéolithe X est la suivante : $\text{Na}_x [(\text{AlO}_2)_x (\text{SiO}_2)_{192-x}]$.

Où x représente le nombre d'Al par unité de maille, compris entre 77 et 96, soit un rapport atomique Si / Al se situant entre 1 et 1,5.

I.3.3. Structure de la charpente

La structure de la zéolithe X est similaire à celle de la faujasite naturelle, son réseau a une symétrie cubique à faces centrées et un groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ avec un paramètre de maille variant de 24,86 Å à 25,09 Å suivant la valeur du rapport Si/Al. Le motif géométrique de base de la structure est un polyèdre octaédrique tronqué formé de 24 tétraèdres TO_4 avec (T= Si, Al).

Cet octaèdre à 6 faces carrées et 8 faces hexagonales, est appelé cage sodalite (ou cavité β). Ces cages sodalites (représentées sur la figure I.4.), sont reliées entre elles par l'intermédiaire de prismes hexagonaux (ou D6R : doubles cycles à 6 tétraèdres), qui délimite de grandes cavités, appelées super cages (ou cage α). Elles sont reliées entre elles par des ouvertures circulaires à 12 atomes de 7,4 Å de diamètre, appelle fenêtre 12T. La maille élémentaire de la zéolithe NaX est constituée de 192 tétraèdres comportant :

16 unités D6R : 2,5 à 2,6 Å ;

16 cages sodalite : 5 à 6,6 Å ;

8 cages α : 13 Å [24].

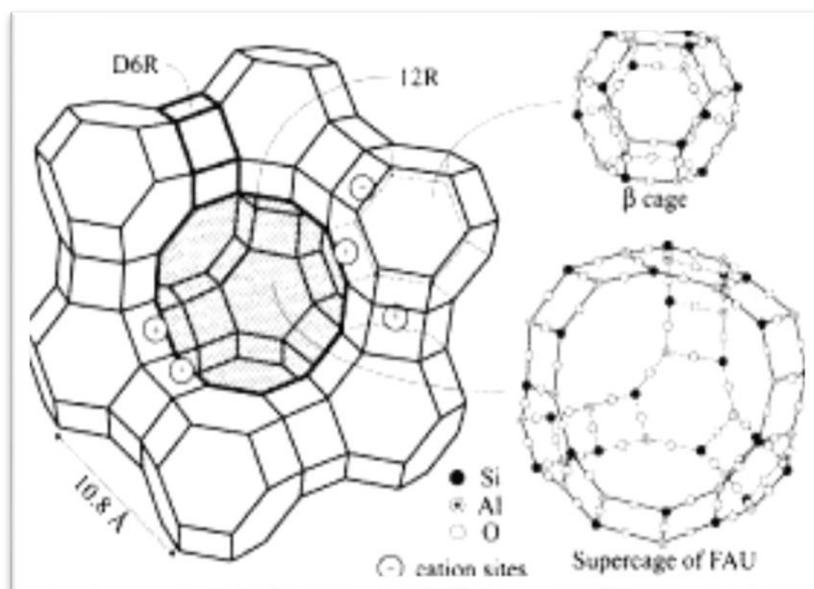


Figure I.4: La structure de la zéolithe X.

I.5. APPLICATIONS INDUSTRIELLES

I.5.1. Adsorption

La similitude entre la taille des pores des zéolithes et le diamètre cinétique des molécules usuelles, ainsi qu'un ajustement de leur caractère hydrophile/hydrophobe permettent à ces matériaux d'adsorber sélectivement des molécules d'eau ou des molécules organiques.

Entre autres, grâce à son caractère hydrophile, la zéolithe de type LTA est utilisée dans les doubles vitrages pour piéger l'humidité. Tandis que les zéolithes de type MFI, FAU, EMT et BEA peuvent servir d'adsorbants de molécules organiques pour la purification de l'air et la décontamination moléculaire en orbite.

I.5.2. Catalyse

L'activité catalytique des zéolithes serait due aux groupements hydroxyles superficiels (sites de Bronsted) et dépendrait de la nature du cation échangé dans la zéolithe et de la température de la réaction. En effet, il existerait une certaine proportionnalité entre l'activité catalytique et l'un des trois paramètres suivants : l'acidité protonique, la nature du cation échangé et la température d'activation. La réaction de dismutation en phase gazeuse a lieu, généralement, entre des températures allant de 350 à 500°C. Dans ce domaine, l'activité catalytique est optimale. La nature du cation échangé a une influence considérable sur l'activité. Selon la littérature, l'activité catalytique des catalyseurs à base de zéolithes varie selon la nature de l'élément introduit comme suit :

Cations de terres rares > H^+ > cations divalents > cations monovalents.

L'activité de chaque catalyseur serait essentiellement liée au caractère plus ou moins polarisant de chaque cation introduit. Plus le cation est petit et fortement chargé et plus il est polarisant et confère à la zéolithe une acidité de surface élevée. Le degré d'hydratation du cation introduit joue également un rôle important en ce qui concerne l'activité catalytique [25]. Aujourd'hui les catalyseurs zéolitiques jouent un rôle essentiel dans l'industrie du raffinage de pétrole et dans la pétrochimie ainsi que dans la protection de l'environnement [26]. La catalyse est l'une des technologies les plus importantes dans notre monde. Elle est largement utilisée dans l'industrie de production et de traitement de déchets pour l'élimination des polluants [27].

I.5.3. L'échange ionique

Les cations de compensation des charges négatives induites par la présence de l'aluminium dans la charpente zéolitique, peuvent être échangés par d'autres cations. La capacité d'échange d'une zéolithe peut être définie comme étant la quantité de cations que celle-ci peut retenir par gramme de zéolithe. Plus la zéolithe est riche en aluminium, plus sa capacité d'échange est grande. Les zéolithes sont alors largement utilisées comme échangeurs de cations dans plusieurs applications telles que :

- La détergence en tant qu'adoucisseurs d'eau (l'échange dans les solutions aqueuses, des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} par des ions Na^+ de la zéolithe) [28]. Les zéolithes remplacent également les polyphosphates qui étaient utilisés dans les lessives et qui s'avéraient néfastes pour l'environnement,
- Le traitement d'effluents radioactifs par rétention du césium (Cs^+) ou du strontium (Sr^{2+}) [29]
- L'élimination des ions NH_4^+ dans les eaux usées.

I.6. METHODES DE CARACTERISATIONS

I.6.1. Diffraction des rayons X « DRX »

La diffraction de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique utilisée principalement pour identifier et évaluer la cristallinité des zéolithes synthétisées au cours de ce travail. D'autres informations, telles que la taille des cristallites et le paramètre de maille peuvent également être extraites du diffractogramme de rayons X d'un échantillon.

I.6.2. Etude texturale par adsorption d'azote BET

Le modèle BET est appliqué pour déterminer la surface spécifique des solides. Ainsi, seules les surfaces spécifiques des solides méso et macroporeux pourront être déterminées par ce modèle. On utilise en pratique l'expression linéarisée dans le domaine de formation de la monocouche ($0,05 < P/P_0 < 0,35$).

I.6.3. Caractérisation morphologique MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation de la topographie des surfaces. Son principe repose sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface d'un échantillon sous l'impact d'un très fin faisceau d'électrons primaires qui balaie la surface observée. Ces électrons secondaires sont collectés et permettent la reconstitution d'une image agrandie de la surface au terme d'une période de balayage. Il est ainsi possible d'acquérir des informations sur la taille des particules, leur morphologie ainsi que l'homogénéité de l'échantillon. Les cristaux ont été observés à l'aide d'un microscope Philips XL 30 FEG. Afin de rendre les matériaux à observer conducteurs et permet la génération d'électrons secondaires, les échantillons à analyser sont déposés sur un adhésif conducteur double face, puis recouverts d'une fine couche d'or (10-20 nm) par pulvérisation cathodique. Les échantillons sont ensuite placés dans la chambre du MEB. Le vide y est inférieur à 2.10^{-5} bars, la tension du faisceau d'électrons varie de 5 à 15kV et l'intensité est d'environ 130 μ A.

I.6.4. Caractérisation par ATD et ATG

L'analyse thermique différentielle (ATD) est basée sur l'étude de l'énergie dégagée ou absorbée par le matériau quand il subit des transformations physiques ou chimiques lors d'un cycle thermique. Ces analyses sont relatives et les valeurs obtenues sont issues de l'évolution des paramètres de l'échantillon.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon liée à la transition et à la dégradation thermique lors d'un cycle thermique de chauffage jusqu'à 1000°C ou plus, selon le matériau étudié.

I.7. Conclusion

Les zéolithes synthétiques constituent une importante famille de matériaux microporeux parfaitement cristallisés. Ces zéolithes sont composées de canaux et de cavités interconnectés qui après l'évacuation de l'eau de constitution, possèdent un volume poreux accessible à un grand nombre de molécules. Elles trouvent un vaste champ d'application dans le domaine de la catalyse, de l'adsorption, de la séparation et en tant qu'échangeur d'ions.

Leurs propriétés adsorptives et catalytiques dépendent considérablement des cations présents dans les cavités zéolithiques et, par conséquent, de l'échange cationique. L'échange ionique s'accompagne quelquefois, de dégradations cristallines. L'altération des propriétés structurales et texturales des zéolithes modifiées est généralement étudiées par adsorption de gaz.

Le choix de la zéolithe s'explique par le fait que des zéolithes, présentant un rapport Si/Al aussi bas que celui de la NaX, ont une affinité nettement plus grande pour l'introduction des cations Cu^{2+} dans la zéolithe, par échange cationique, modifie fortement le comportement physico-chimique de ces solides

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A.F. Cronstedt, Akad. Handl, Stockholm., 18, 120 (1756).
- [2] H. Eichhorn, A. Poggendorf, Phys. Chem., 105, 126 (1858).
- [3] A.F. Cronstedt, Svenska VentenskapsAkademiens Handlingar Stockholm, 1756.
- [4] P.A. Wright, J. M. Thomas, A.K. Cheetham, A.K. Nowak, Nature., 1985.
- [5] R. Aiello, J. Nagy, G. Giordano, A. Katovic, F. Testa, C. R. Chim., 2005.
- [6] J. Patarin, H. Kessler, J.L. Guth, Zeolites., 1990.
- [7] A. Corma, F. Rey, J. Rius, M.J. Sabater, S. Valencia, Nature., 2004.
- [8] J.S. Reddy, R. Kumar, Zeolites., 1992.
- [9] International Zéolite Association in <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [10] Bragg, W.L ; The Atomic struc. Of Miner, New York 1937.
- [11] Jacobs, P.A ;Carboniogenicactivity of Zeolites.Chp.II,,New York 1977.
- [12] Barrer, R.M ;Hydrothermal chemistry of Zeolites , New York 1982.
- [13] Meier, W.M ; MolecularSieves .of Chem .London 1968.
- [14] Flanigen, E.M ;IProceedings of the fifth International Conference of Zeolites.Italy 1980.
- [15] Barrer, R.M ;MolecularSieves .of Chem .London 1968.
- [16] Sand, L.B ;Econ .Geol 1967.
- [17] Smith, J.V ;MineralSoc.Amer 1963.
- [18] Fischer,K.F ;Meier,W.M ;FortschiMineral 1965.
- [19] Breck , D.W ; MolecularSievesZeolites.Adv.Chem.Amer.Washington 1971.
- [20] Xianchun,W.U ;Acidity and catalyticactivity of Zeolitecatalystsboundwithsilica and alumina. A&M University 2003.
- [21] Barrer, R.M ;MolecularSieves .of Chem .London 1968.
- [22] Sand, L.B ;Econ .Geol 1967.
- [23] Estermann, M ;McCusker ,L.B ;Baerlocher,C ;Merrouche,A ;kassler,H.Nature 1988.
- [24] Freyharret,C.C.Tsapatsis.M ;Labo,R.F.Nature 1998.
- [25] Flanigen, E.M ;IProceedings of the fifth International Conference of Zeolites.Italy 1980.

- [26] M. Anpo, T.H. Kim, M. Matsuoka;Catal. 2009.
- [27] D.Nibou,S.Amokran ,Catalytic performance Of the exchanged Y faujasites 2010.
- [28] F.M.Mota, C.Bouchy,E.Guillon,A.Fecant ,N.Bats , J.A.Martens ,IZM-2 :A Promissing new zeolite for the selectivehydroisomerization of long-Chainn-alkanes 2013.
- [29] V.J.Inglezakis ,S.G.Poulopoulos ,Adsorption ,2006.
- [30] R. Chal, C. Gerardin, M. Bulut, S. Van Donk, ChemCatChem, 2011.
- [31] M. Boltz, P. Losch, B. Louis, G. Rioland, L. Tzanis, T.J. Daou, RSC Advances, 2014.

Chapitre II :

MODIFICATION ET CARACTERISATION DE LA ZEOLITHE X ECHANGEE PAR LES IONS CUIVRE

Chapitre II

MODIFICATION ET CARACTERISATION DE LA ZEOLITHE X ECHANGEE PAR LES IONS CUIVRE

II.1. INTRODUCTION

L'objectif de ce chapitre est de modifier la zéolithe NaX par échange cationique par le cuivre à différents taux. Le Cu^{2+} est un cation divalent, et la modification réalisée est de type binaire. Les échantillons zéolithiques ont été caractérisés par plusieurs techniques d'analyse afin d'étudier les propriétés texturales (volume microporeux et méso poreux et la surface spécifique des matériaux) et structurales (cristallinité et paramètre des mailles) de ces matériaux échangés.

II.2. ECHANGE IONIQUE

La zéolithe X ($\text{Si/Al}=1,5$) de formule de maille élémentaire: $\text{Na}_{87} (\text{AlO}_2)_{87} (\text{SiO}_2)_{105} 250\text{H}_2\text{O}$ a été fournie par la société de CECA.

Les diverses zéolithes échangées, avec les cations Cu^{2+} , ont été préparées par voie aqueuse au contact de solutions salines CuCl_2 de concentration 0.005 mol/l. Les opérations d'échange ionique ont été réalisées dans des flacons contenant 100 ml de solution de nitrate du cation à introduire et 2 g de zéolithe NaX. L'échange dure 24 heures, sous agitation magnétique et à température ambiante. Une fois l'équilibre atteint, les solutions surnageantes sont filtrées et les échantillons solides lavés à l'eau distillée et séchés à l'étuve pendant une nuit, à 353 K.

Les taux d'échange sont déterminés à partir de la variation des concentrations cationiques en solution et dans la zéolithe, au moyen du spectromètre d'absorption atomique Perkin-Elmer 2380. La mise en solution de la zéolithe se fait au moyen du couple $\text{HF}-\text{H}_3\text{BO}_3$ [1]. A 0,1 g de chacun des échantillons, nous ajoutons 3 ml de HF (3 N), en agitant jusqu'à dissolution totale, nous versons ensuite une solution aqueuse, contenant 0,3 g de H_3BO_3 , nous complétons jusqu'à 100 ml dans une fiole jaugée et nous procédons à la dilution qui s'impose.

Les diverses zéolithes sont désignées par $\text{M}(x)\text{X}$, où M est le cation introduit à x pourcent de la capacité d'échange totale. La détermination de cette capacité nécessite la connaissance du nombre de molécules d'eau contenu dans la maille élémentaire. La quantité d'eau est obtenue thermogravimétriquement. Elle est égale à 250 molécules/maille, dans le cas de la NaX. Le dosage de Al^{3+} et/ou de Si^{4+} est rarement effectué, dans la mesure où il est établi que l'échange ionique n'affecte pas les cations constituant la charpente zéolithique.

Chapitre II

MODIFICATION ET CARACTERISATION DE LA ZEOLITHE X ECHANGEE PAR LES IONS CUIVRE

II.3. CARACTERISATIONS

II.3.1. CARACTERISATION STRUCTURALE PAR D.R.X.

Les différents échantillons ont subi un contrôle aux rayons X, dans le domaine de 2θ variant de 5 à 80°, avec un rayonnement de cuivre ($\lambda_{k\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$) en utilisant un diffractomètre à rayons X (D8 ADVANCE BRUKER).

Les diffractogrammes de NaX, et Cu(55)X sont regroupés dans la Figure II.1. L'examen des diffractogrammes montre que certains pics de faible intensité, caractéristiques des zéolithes X, ont disparu après l'échange. Cette évolution peut être attribuée par la distribution des cations Cu^{2+} dans des sites forcément différents à ceux occupés par Na^+ [2]. Les pics de forte et de moyenne d'intensité, caractéristiques de la zéolithe de référence NaX, persistent après la réaction d'échange. Le remplacement de Na^+ par Cu^{2+} n'affecte pas la structure de la zéolithe X. Le même comportement a été observé dans le cas des échanges $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$ et $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$ [3].

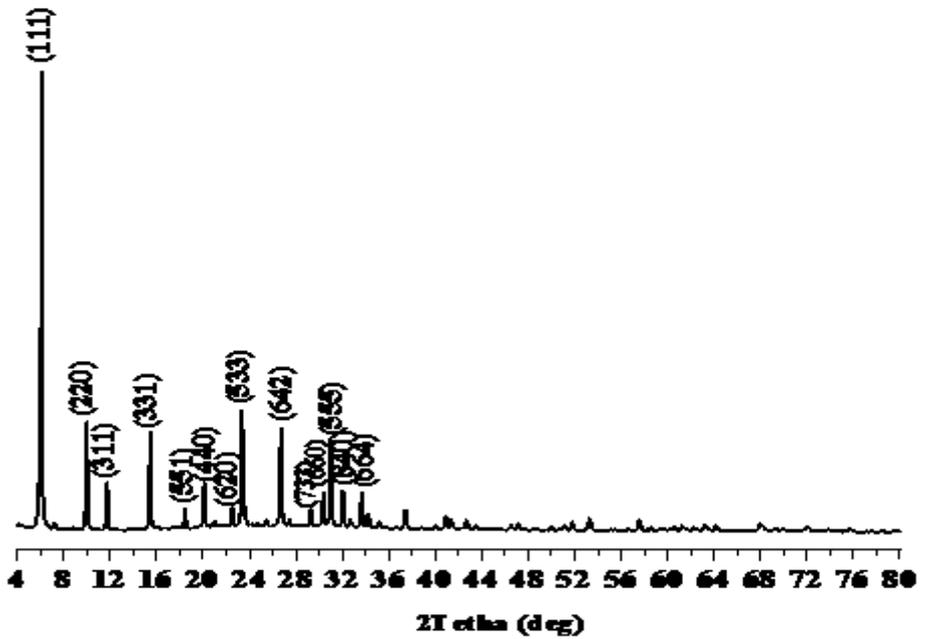
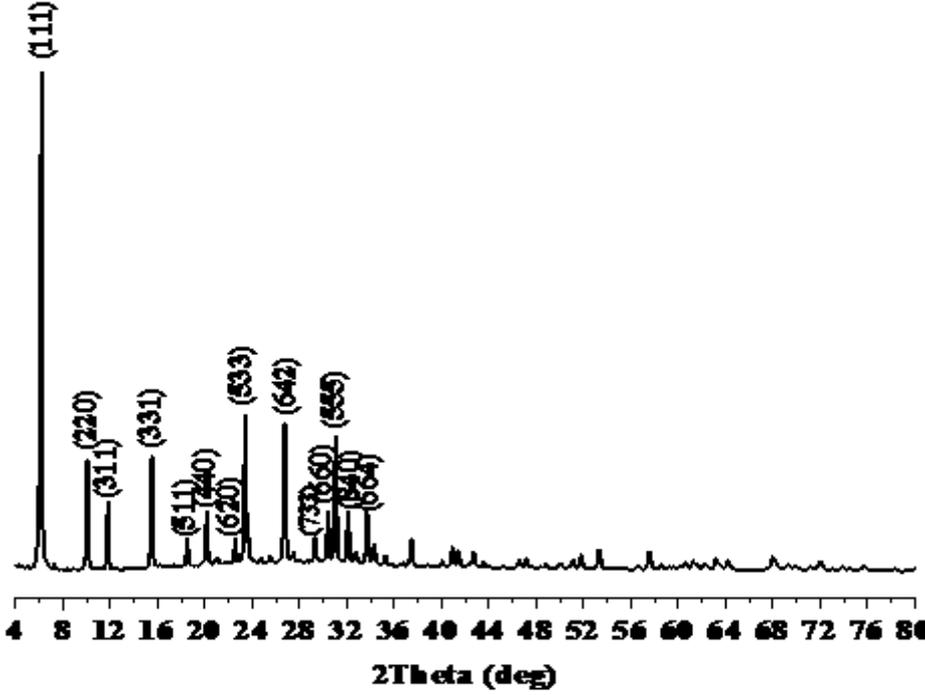


Figure II.1: Diffractogramme de rayon X de NaX et Cu(55)X

II. 3.2. ETUDE TEXTURALE PAR ADSORPTION D'AZOTE

L'adsorption de gaz s'avère une méthode de vérification plus fine que la diffraction de rayons X et paraît particulièrement adaptée au contrôle des échantillons échangés. L'adsorbat choisi est l'azote qui ne présente aucune difficulté à pénétrer dans les sites de la zéolithe X. L'adsorption de N₂ permet ainsi de vérifier si la capacité d'adsorption est maintenue, autrement dit si la structure cristalline est conservée. Le volume de gaz adsorbé dépend entre autres, en effet, de l'espace délimité par l'édifice cristallin. Cette méthode est basée sur l'adsorption et la désorption de quantités bien définies de gaz (N₂ ou Ar) sur la surface qu'il faut mesurer. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K ont été réalisées sur un appareil Micromeritics ASAP 2020. Avant toute analyse, les échantillons (250 mg) sont dégazés à 350 °C pendant 12 h.

L'adsorption d'azote est un outil important pour la caractérisation des matériaux poreux, en ce qui concerne les distributions de taille de pores, les volumes micro-mésoporeux et les surfaces spécifiques. La forme des isothermes peut donner des informations importantes sur la structure poreuse de l'échantillon [4]. Dans cette étude, l'aire de surface spécifique est calculée en utilisant la méthode BET dans la gamme de pression relative de $0 < P/P_0 < 0,1$ [5]. En général, la méthode du t-plot est une technique bien connue qui permet de déterminer les volumes micro- et/ou mésoporeux [6]. Pour cette raison, nous avons utilisé la méthode du t-plot pour déterminer le volume microporeux. Le volume total des pores est estimé à partir de l'absorption de N₂ adsorbé à $P/P_0 = 0,9$ sur la branche de désorption. Le volume mésoporeux a été estimé par la différence entre le volume totale et le volume microporeux. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sur les zéolithes NaX et Cu(55)X.

Les paramètres texturaux des zéolithes NaX et échangée sont résumés dans le tableau II.1. La surface spécifique diminue avec le taux d'échange. Elle passe de 367,04 à 243,93 m² g⁻¹ pour NaX et Cu(55)X, respectivement. La même évolution a été observée pour le volume des pores. Ceci peut être expliqué par la présence d'ions Cu en quantité importante à l'intérieur des cages, de sorte que l'accès aux pores de la zéolithe pourrait être partiellement bloqué, entraînant une réduction du volume et de la surface spécifique [7]. Par conséquent, le taux d'échange a un impact substantiel sur le volume des micropores des zéolithes échangées au cuivre.

Chapitre II

MODIFICATION ET CARACTERISATION DE LA ZEOLITHE X ECHANGEE PAR LES IONS CUIVRE

Tableau II.1: Propriétés texturales de la zéolithe X et sa forme modifiée.

Zéolithes	S_{BET} (m²/g)	Surface externe (m²/g)	V_T (cm³/g)	V_{micropores} (cm³/g)
NaX	367,04	7,86	0,198	0,250
Cu(55)X	246,93	63,77	0,239	0,100

II.3.3. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de produire des images tridimensionnelles de la surface d'un échantillon avec une résolution de l'ordre du nanomètre. L'appareil utilisé est un JEOL, JSM-6360, Japon équipé d'un filament en tungstène, L'échantillon est déposé directement sur un plot en aluminium, fixé avec de l'adhésif en carbone puis placé dans le microscope pour analyse,

Les images relatives des différents matériaux sont représentées sur les figures II.2, ces clichés montrent que l'échange ionique n'affecte pas les propriétés morphologiques du matériau échangé. Nous avons affaire à des cristallites de taille moyenne ayant une forme à base carrée, de forme régulière dont la taille varie entre 1-2 μm caractéristique des zéolithes [8].

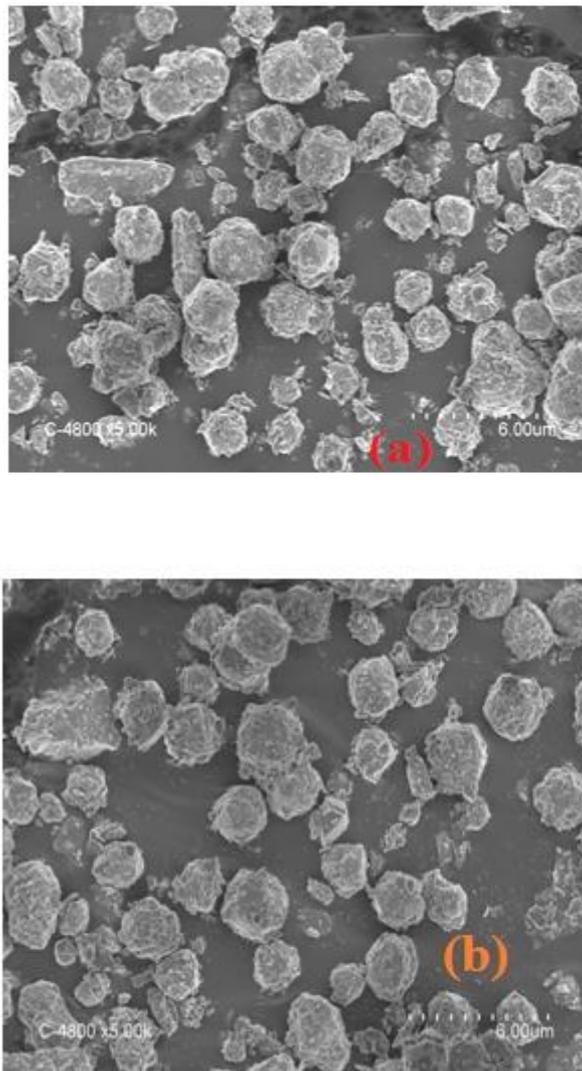


Figure II.2: Clichés MEB de : (a) NaX et (b) Cu(55)X.

II.3.4. CARACERISATION PAR ATD et ATG

Les analyses thermodifférentielle (ATD) et thermogravimétrique (ATG) ont été réalisées sur un appareil TGA/DSC 3+ STAR^e System METTLER TOLEDO. L'analyse est effectuée sous flux d'air de 40 ml/min, dans un intervalle de températures compris entre 25 et 1000 °C, avec une rampe de 5°C/min. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux effets thermiques que peut produire une élévation de température sur la NaX, Cu(55)X. Les courbes ATD-ATG sont présentées sur les figures II.3 (a et b).

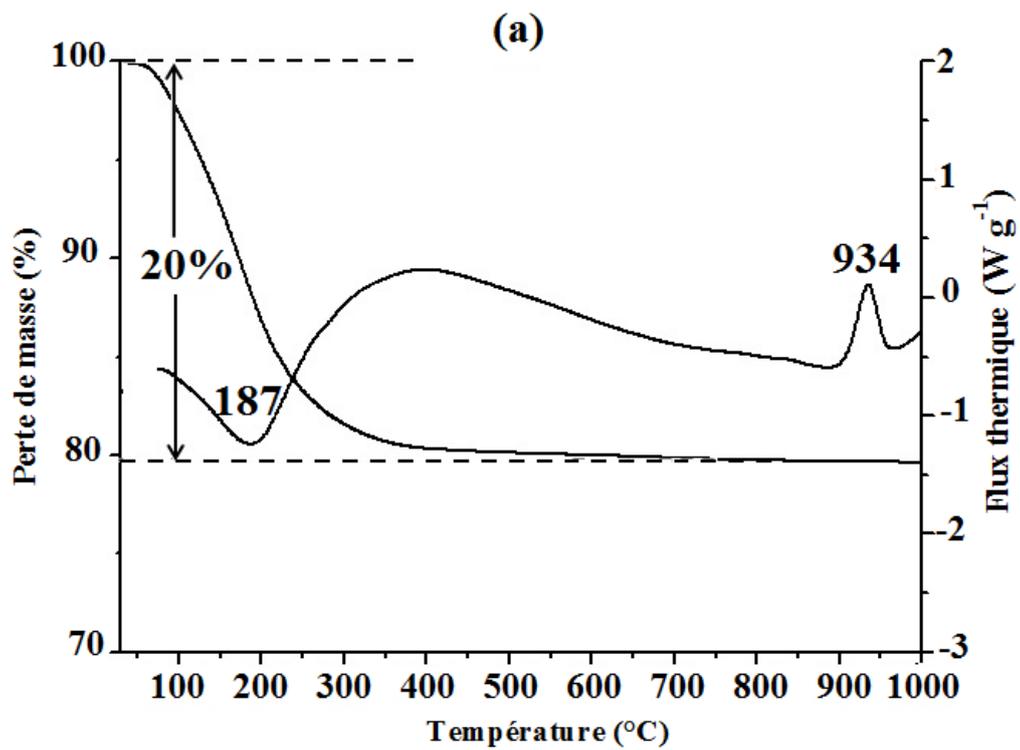


Figure II.3 -a: Courbes ATD/ATG de NaX

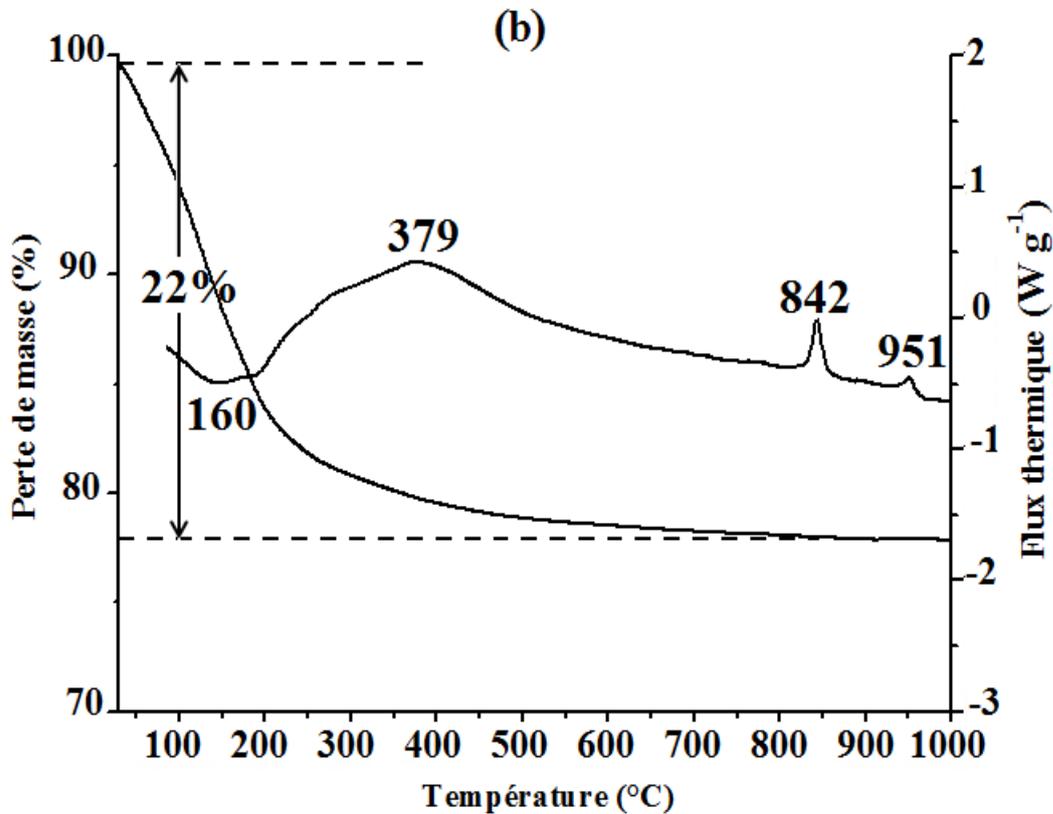


Figure II. 3-b: Courbes ATD/ATG de Cu(55)X.

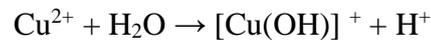
La courbe ATD de la NaX (Figure II.3-a) présente un premier pic endothermique à partir de 150 K, s'étalant jusqu'à 250 K. Ce pic est dû à une perte d'eau zéolithique. Il s'agit d'une eau liée physiquement. Ce résultat concorde avec les travaux réalisés par Z. Lounis et al [8]. Le pic exothermique à 934 K, correspondent vraisemblablement à l'effondrement de la structure des différentes zéolithes. L'étude d'El-Mekkawi et al. [9] montre que la zéolithe Y (même famille que la zéolithe X) échangée avec des métaux de transition s'effondre à haute température lorsque ces métaux de transition sont liés à l'aluminium. Sur la courbe ATG, on observe une perte de masse totale de 20 % sur l'intervalle de températures exploré. Elle est due principalement à l'élimination des molécules d'eau occluses dans la structur

La courbe ATD pour la zéolithe échangée Cu(55)X montre un pic endothermique entre 100°C et 200°C. Ce pic est dû à la perte d'eau zéolithique liée physiquement. Ce résultat est en accord avec les travaux réalisés par Bendenia et al. [10]. Cette apparition est due à

Chapitre II

MODIFICATION ET CARACTERISATION DE LA ZEOLITHE X ECHANGEE PAR LES IONS CUIVRE

l'élimination de l'eau pré-adsorbée. Par la suite un pic exothermique est observé vers 379°C qui est probablement dû à l'hydrolyse de l'eau par les cations Cu^{2+} introduits pendant le processus d'échange et à la formation de $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ selon la réaction suivante:



Le second pic exothermique situé vers 842°C correspond à l'effondrement de la structure zéolithiques. Le dernier pic exothermique est probablement dû à l'amorphisation de cet échantillon. Gu et al. [10] ont montré que l'amorphisation complète de la zéolithe Y échangée par Cs était réalisée lorsque l'échantillon était chauffé à une température plus élevée (1000 °C). Sur la courbe ATG, on observe une perte de masse totale de 22 % sur l'intervalle de températures exploré. Elle est due principalement à l'élimination des molécules d'eau occluses dans la structure.

II.4. CONCLUSION

Le but essentiel de cette partie consistait en l'évaluation et comparaison des propriétés structurales et texturales de NaX et Cu(55)X. Le remplacement de Na^+ par Cu^{2+} dans la zéolithe NaX, affecte profondément ses propriétés adsorptives. En comparaison avec NaX, la quantité adsorbée par les échantillons échangés par Cu^{2+} est relativement plus faible. Cette légère perte de la capacité d'adsorption, lors du remplacement de Na^+ par les cations Cu^{2+} , pourrait s'expliquer par une dépopulation des sites cationiques répartis au sein de la supercage.

La DRX montre que les pics les plus intenses caractéristiques de la zéolithe NaX persistent pour la zéolithe échangée Cu(55)X.

L'adsorption d'azote par Cu(55)X se produit essentiellement à l'intérieur des micropores, la surface spécifique des échantillons échangés par Cu^{2+} est relativement plus faible par rapport à celle du NaX, cette perte de la capacité d'adsorption, lors du remplacement de Na^+ par les cations Cu^{2+} , pourrait s'expliquer par une dépopulation des sites cationiques répartis au sein de la supercage.

La caractérisation morphologique des échantillons étudiés a mené à des solides de type bipyramide à base carrée de forme régulière dont la taille varie entre 1–2 μm .

Une étude complémentaire par ATD/ATG a été réalisée, pendant notre travail, prouvant que toutes les zéolithes ont subies une perte de masse totale légèrement supérieur à

Chapitre II

MODIFICATION ET CARACTERISATION DE LA ZEOLITHE X ECHANGEE PAR LES IONS CUIVRE

20%. Les courbes ATD de l'ensemble des matériaux échangés présentent un important pic endothermique dû à une perte d'eau zéolithique. Il s'agit d'une eau liée physiquement. L'analyse différentielle thermique des solides modifiés montre que les zéolithes X échangées avec les métaux de transition s'effondrent à de hautes températures. Ce résultat a été trouvé par d'autres auteurs avec des zéolithes Y.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. Bernas, *Anal. Chem.*, 1968.
- [2] B. Coughlan, J. McEntee, *Proc. Roy. Irish. Akad. B.*, 1976.
- [3] A. Khelifa, L. Bencheida, Z. benmaamar, Z. Derriche, *Ann. Chim. Sci. Mater.*, 2006.
- [4] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*, *Pure Appl. Chem.* 1069.
- [5] R. Van Hardeveld, F. Hartog, *The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals*, *Surf. Sci.* 1969.
- [6] A. Galarneau, F. Villemot, J. Rodriguez, F. Fajula, B. Coasne, *Validity of the t-plot method to assess microporosity in hierarchical micro/mesoporous materials*, *Langmuir*, 2014.
- [6] P. Benaliouche, F. Boucheffa, Y. Ayrault, P. Mignard, S. Magnoux, *NH₃-TPD and FTIR spectroscopy of pyridine adsorption studies for characterization of Ag- and Cu-exchanged X zeolites*, *Microporous Mesoporous Mater.* 2008.
- [7] K. Sato, Y. Nishimura, N. Matsubayashi, M. Imamura, H. Shimada, *Structural changes of Y zeolites during ion exchange treatment: Effects of Si/Al ratio of the starting NaY*, *Microporous Mesoporous Mater.* 2003.
- [8] Z. Lounis, F. Djafri, A. E. K. Bengueddach, *Journal de la Société Chimique de Tunisie.*, 2010.
- [9] D.M. El-mekkawi, M.M. Selim, *Effect of metal loading processes on the stability and thermal transformation of Co²⁺ and Cu²⁺-zeolite Y prepared from Egyptian kaolin*, *Mater. Charact.* 2012.
- [10] S. Bendenia, I. Batonneau-gener, J. Comparot, K. Marouf-khelifa, H. Hammoudi, A. Khelifa, *Acidity study of X zeolites modified by nickel and / or chromium cations in the case of binary and ternary exchanges*, *Microporous Mesoporous Mater.* 2012.

Chapitre III :

MODELISATION DES PROFILS DE RAIES DE DIFFRACTION

III.1. INTRODUCTION

La diffraction de rayons X est une méthode très puissante pour l'investigation des solides cristallins. En utilisant cette technique, on peut obtenir des informations structurales et microstructurales. Lorsqu'on réalise une expérience de diffraction, le faisceau incident de rayons X qui frappe un composé polycristallin.

Dans ce chapitre, nous allons, d'une part, expliquer l'origine des diagrammes de diffraction par une poudre et son allure et d'autre part, parler de la modélisation des raies de diffraction.

III.2. ORIGINE D'UN DIAGRAMME DE DIFFRACTION PAR UN POLYCRISTAL

III.2.1. Paramètre définissant un profil de raie de diffraction

Les intensités formant un diffractogramme ou diagramme de diffraction ou encore spectre de diffraction de rayon X, est représenté sur la figure III.1, intègrent des intensités parasites appelées bruit de fond ou fond continu [1]. Un diagramme de poudre est la somme de quatre contributions différentes : la position des raies, leur intensité, le fond continu et le profil des raies.

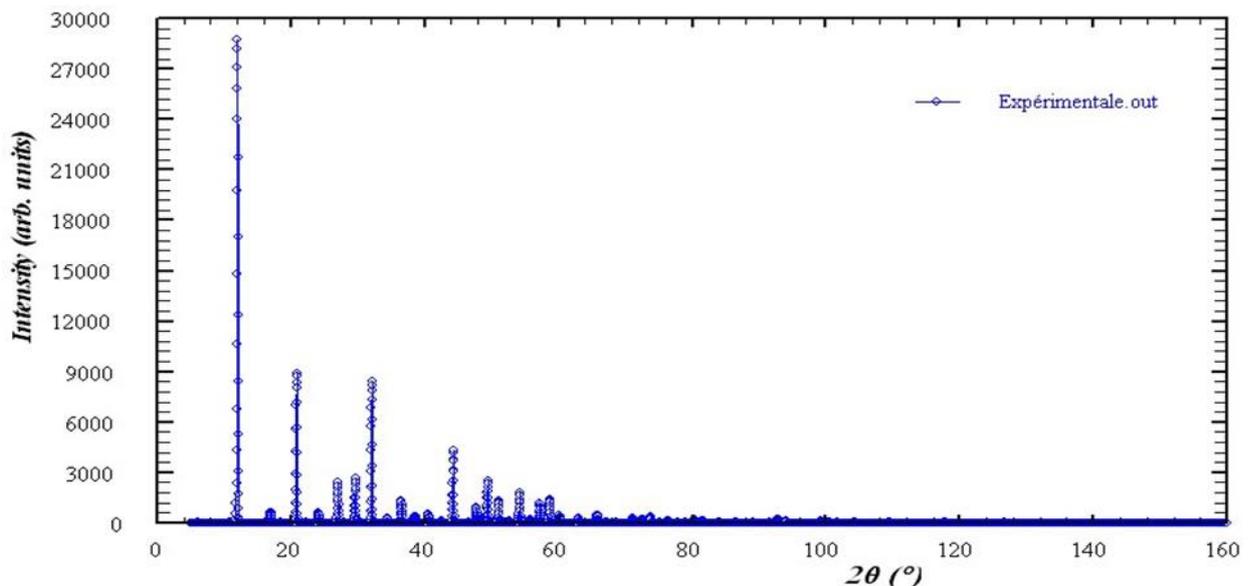


Figure III.1: un diagramme de DRX sur poudre.

III .2.1.1. La position des raies

La position des raies de diffraction est liée principalement au paramètre de la maille élémentaire du cristal.

III .2.1.2. L'Intensités intégrés

L'Intensités intégrés est significative de la structure à l'intérieur de la maille. Elle peut être exprimée en intensité intégrée qui est définie par la surface en dessous du pic, qui est beaucoup plus intéressante, ou en intensité maximale qui est plus influencée par le réglage du diffractomètre.

III .2.1.3. Le fond continu

Le bruit de fond des diagrammes est la somme de deux contributions, une contribution instrumentale et une contribution d'échantillon, qui dans certains cas peuvent contenir des informations intéressantes. L'origine de ces deux contributions est multiple. En effet, le fond instrumental provient du rayonnement utilisé (résidus d'autres longueurs d'ondes), du diffractomètre ou de l'environnement d'échantillon (diffusion d'air ou raies de diffractions parasites).

Le fond continu indique la présence de composantes amorphes dans la poudre étudiée. Il peut aussi être le résultat de certaines interactions (fluorescence X, diffusion compton,...).

III .2.1.4. Le profil des raies

La distribution d'intensités autour de la position de diffraction définit, comme nous l'avons dit, un pic de diffraction. Cette distribution dépend de la résolution instrumentale du diffractomètre et de la microstructure du composé à étudier [2, 3, 4].

La courbe correspondant à un pic est appelée profil de raie. Chaque profil de raie de diffraction peut être défini par les paramètres de position, le paramètre de dispersion, la surface du pic et le paramètre de forme, ce dernier étant défini seulement dans le cas d'un profil de type Voigt [6]. Ces divers paramètres sont définis dans les paragraphes suivants.

III .2.1.4. 1. Paramètres de position

Ces paramètres peuvent être définis de deux manières :

a. Position définie par le maximum d'intensité

La position maximin $2\theta_{\max}$ d'une distribution, telle que le profil d'une raie de diffraction est défini par l'angle 2θ pour lequel l'intensité est maximale.

b. Position définie par le centre gravité

Le centroïde ou le centre de gravité de la surface du profil de raie s'utilise également pour définir la position d'une raie de diffraction. Le centroïde est défini par :

$$\langle 2\theta \rangle = \frac{\int (2\theta)I(2\theta)d(2\theta)}{\int I(2\theta)d(2\theta)} \quad (1)$$

Où, $I(2\theta)$ est la distribution de la raie.

III .2.1.4. 2. Largeur d'un pic de diffraction

La mesure de dispersion est aussi nécessaire pour définir un pic. Pour fixer la dispersion du pic, on utilise souvent deux paramètres la largeur à mi-hauteur et la largeur intégrale.

a. Largeur à mi-hauteur (FWHM)

La largeur à mi-hauteur notée 2ω ou plus souvent FWHM (Full of With at Hall Maximum) est une distance angulaire entre deux points pour lesquelles l'intensité vaut la moitié de l'intensité maximale (Figure III.2).

La droite horizontale passant par la moitié de l'intensité maximale coupe le profil en deux points d'angle respectifs $2\theta_1$ et $2\theta_2$ [7] on a:

$$\text{FWHM} = \Delta(2\theta) = 2\omega = 2\theta_2 - 2\theta_1 \quad (2)$$

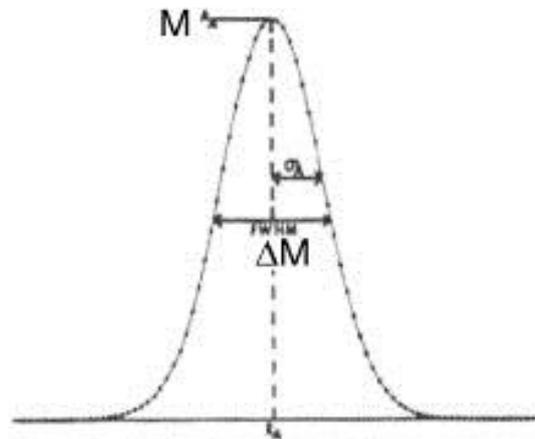


Figure III.2: Largeur à mi-hauteur FWHM.

b. Largeur intégrale β

La largeur intégrale, noté β , est égale au rapport de l'intensité intégrale de la distribution $I(2\theta)$ à la valeur de l'intensité I_{max} [8] c'est-à-dire, égale au rapport de la surface de profil à la valeur de l'intensité maximale I_{max} (figure III.3).

$$\beta = \frac{\int I(2\theta) \cdot d(2\theta)}{I_{max}} \quad (3)$$

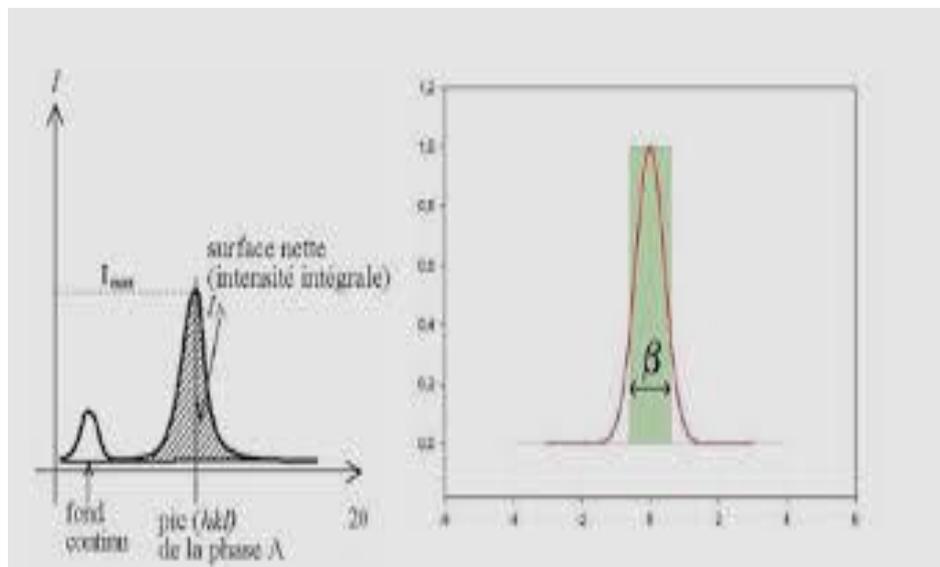


Figure III.3 : Largeur intégrale β .

III.3. PARAMETRES DEFINISSANT UN PROFIL DE RAIE DE DIFFRACTION (INDEXATION)

Les paramètres définissant un profil de raies de diffraction des rayons x sont successivement le paramètre de position, dispersion, l'aire et la forme. Le centre de gravité de la réflexion est, aussi parfois employé. Il est défini par l'équation suivante :

$$(\mathbf{2\theta}) = \frac{\int (\mathbf{2\theta}) I(\mathbf{2\theta}) d(\mathbf{2\theta})}{\int I(\mathbf{2\theta}) d(\mathbf{2\theta})} \quad (4)$$

Ces mesures interviennent dans l'identification de solides, l'indexation d'un diagramme de poudre sert aussi à préciser la nature et la position des atomes, ce qui va permettre d'accéder aux distances interatomiques et les angles de liaison.

III.4. Origine des profils de raie

III.4.1. Fonction instrumentale $g(x)$

La fonction instrumentale $g(x)$ représente l'ensemble des aberrations dues à l'appareillage (les sources d'aberrations différentes d'une technique de DRX à l'autre). Après la recherche des aberrations du diffractomètre, Alexandre [2, 3, 4] et Wilson [5] ont montré que $g(x)$ est le produit de convolution des fonctions suivantes :

$$g(x) = g_I \otimes g_{II} \otimes g_{III} \otimes g_{IV} \otimes g_V \otimes g_{VI} \quad (5)$$

Où :

g_I : représente l'effet de la fente de la source du faisceau des rayons X de dimension non nul ;

g_{II} : représente l'effet de la surface plane de l'échantillon, cette fonction a pour effet de déplacer le profil dans la direction de l'axe des abscisses (2θ) aux petits angles de Bragg ;

g_{III} : représente la fonction de la divergence axiale du diffractomètre de poudre ;

g_{IV} : représente la transparence de l'échantillon ;

g_V : représente l'effet de la fente de réception. Pour les diffractomètres automatiques, elle doit être de même largeur que la source des RX pour éviter la perte d'intensité ;

g_{VI} : est la fonction qui représente le désalignement existant dans le diffractomètre lorsqu'on corrige le décalage entre le profil de raie calculé et celui observé.

III. 4.2. Fonction intrinsèque ou vrai \square $f(x)$

Après l'enregistrement d'un diagramme de diffraction par les poudres, on remarque que les largeurs des raies de pic ne correspondent pas à la fonction de résolution instrumentale qui serait trouvée par l'utilisation d'un échantillon de référence (standard). Le changement de la forme de pic (élargissement) entre les diffractogrammes respectifs du composé étudié et du standard est traduit par une fonction nommée fonction intrinsèque ou vrai. Cet élargissement intrinsèque supplémentaire est dû à la microstructure de l'échantillon et provient essentiellement de deux effets [9] suivant :

- Elargissement dû à l'effet de taille : dans ce cas les pics sont représentés par une fonction de type gaussien.
- Elargissement dû à l'effet de contraintes internes : il est produit par les distorsions cristallines non uniformes comme par exemple les microcontraintes, les dislocations ... etc.

III. 5. Facteur influant sur l'intensité diffractée

III. 5. 1. Facteur de Lorentz

L'intensité du faisceau diffracté dépend de la vitesse avec laquelle le nœud du réseau réciproque traverse la sphère d'Ewald. L'augmentation de cette vitesse diminue l'intensité diffractée d'un facteur L [10]. Le facteur de Lorentz dépend de la géométrie de l'expérience. Pour les diffractomètres de poudre [11], on a :

$$\mathbf{L}(\theta) = \frac{1}{\sin^2\theta \cos\theta} \quad (6)$$

III. 5. 2. Facteur de polarisation

A sa sortie du tube cathodique, un faisceau de RX n'est pas polarisé. Mais lorsque ce faisceau est diffracté par un cristal, il devient partiellement polarisé. Il en résulte une atténuation que l'on peut représenter par le facteur P appelé facteur de polarisation et il est donné par la relation :

$$\mathbf{P}(\theta) = (1-p) + p \cos 2\theta \quad (7)$$

Dans le cas d'un faisceau non polarisé (rayonnement d'anticathode), $p = 1/2$ et le facteur de polarisation est donné par la formule :

$$P = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta) \quad (8)$$

Les termes trigonométriques des deux relations sont regroupés dans une seule expression appelée "Lorentz - Polarisation" ou "LP"[12] telle que:

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 2\theta \cos \theta} \quad (9)$$

Dans le cas où on utilise un monochromateur, ce facteur est donné par l'équation de Warren [9] suivante:

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta \cdot \cos^2 2\alpha}{\sin^2 \theta \cos(1 + \theta \cos^2 2\alpha)} \quad (10)$$

α : étant l'angle de Bragg du monochromateur. Cet angle vaut généralement 13,28°.

III. 5.3. Facteur de multiplicité

La correction par le facteur de multiplicité tient compte du fait que par symétrie plusieurs familles de plans d'indices de Miller différents sont équivalentes et présentent la même distance interarticulaire. Ces familles de plans contribueront donc au même anneau de diffraction.

III. 5. 4. Facteur de température

De l'augmentation de la température résulte les variations citées ci-dessous :

- Une augmentation de l'intensité du fond continu ;
- Une diminution de l'intensité diffractée ;
- Des changements dans les positions des raies de diffraction 2θ .

Ces changements sont dus à l'expansion de la maille élémentaire.

III .5. 5. L'extinction

Il existe deux types d'extinction [10-13] :

a. Extinction primaire

Lorsqu'un faisceau incident de RX subit une première fois la diffraction sur une poudre, il peut arriver que lors de sa traversée, il rencontre un autre plan atomique et sera diffracté une deuxième fois par la même famille de plans. Ce deuxième faisceau va être en opposition de phase avec le premier. Ce qui aura pour conséquence une réduction de l'intensité.

b. Extinction secondaire :

Elle résulte de la réduction progressive du faisceau incident par les plans successifs qui diffractent. Mais cet effet est, généralement, peu important dans le cas des poudres.

III. 6. MODELISATION DES PROFILS DE RAIES DE DIFFRACTION

La méthode de Rietveld permet d'affiner les paramètres de profil et les paramètres de structure à partir de la considération de la totalité du diagramme de diffraction. L'affinement repose sur la minimisation de la différence entre les intensités observées et calculées, affectées de leur poids statistique. Cette minimisation effectuée selon la méthode des moindres carrés permet d'approcher, à partir d'un modèle structural, le diagramme expérimental [14].

III.6.1. Les facteurs nécessaires pour la modélisation du profil des raies

La modélisation du profil des raies nécessite de prendre en compte les facteurs suivants :

- ✓ La forme de la raie que l'on modélise par la fonction mathématique qui simule le mieux la distribution d'intensité autour de la position de diffraction ;
- ✓ La largeur de la raie. Nous utilisons dans ce travail, la largeur à mi-hauteur (FWHM) ;
- ✓ L'asymétrie du pic par rapport à sa position de diffraction.

En diffraction des RX, la contribution de l'échantillon à l'élargissement des raies est très importante contrairement au cas de la diffraction neutronique. Il est donc plus difficile de modéliser les profils dans le cas de la diffraction des rayons X.

III.6.2. La modélisation des paramètres

III.6.2.1. La modélisation du fond continu

Pour obtenir un spectre calculé s'approchant le plus possible du spectre expérimental, Il faut modéliser le fond continu pour séparer au mieux la contribution des pics de celle du fond continu. Une fonction phénoménologique, utilisée en l'absence d'un modèle meilleur est un polynôme d'ordre 10 dont on spécifie l'origine pour permettre une meilleure modélisation, par exemple pour tenir compte des bosses dues aux phases amorphes. Si y_{bi} est l'intensité du fond continu au $i^{\text{ème}}$ pas du diagramme, cette fonction polynômiale est donnée par la relation:

$$y_{bi} = \int_{m=0}^{10} B_m \left[\frac{2\theta_i}{B_{kpos}} - 1 \right]^m \quad (11)$$

Où :

B_{kpos} : est la valeur initiale de 2θ pour le calcul du polynôme du fond continu (valeur usuelle est de 45°) ;

B_m : sont les coefficients du polynôme ;

$2\theta_i$: est l'angle au i ème pas du diagramme.

III.6.2.2. L'asymétrie des pics de diffraction

Les pics de diffraction mesurés à bas angles présentent une certaine asymétrie. Une surface courbée introduit, à travers le cône de diffraction, des distorsions dans la forme des pics. Ces distorsions sont habituellement faibles sauf aux très bas et aux très grands angles.

Cet effet peut être pris en compte pour corriger les intensités (par exemple lors d'un affinement de profil) en multipliant l'intensité calculée à chaque pas par un facteur d'asymétrie empirique de la forme :

$$A(\theta_i - \theta_h) = 1 - \sin(2\theta_i - 2\theta_h) \cdot (2\theta_i - 2\theta_h)^2 / \tan \theta_h \quad (12)$$

A : étant le paramètre à affiner ;

θ_h : est la position de la raie.

III.6.2.3. La correction de L'orientation préférentielle

L'orientation préférentielle est un phénomène trouvé, en général, dans les expériences de la diffraction des rayons X sur poudre.

La correction d'orientation préférentielle doit être prise en considération s'il existe une forte tendance des cristallites à s'orienter selon une ou plusieurs directions dans le composé étudié. Cette tendance est présente particulièrement dans les matériaux à clivage facile ou ayant une tendance de croissance orientée.

Dans le cas de DRX sur poudre, la texture est définie par trois paramètres [15] :

- ❖ La normale à la surface plane de l'échantillon (en configuration Bragg-Brentano) représentée par un axe de texturation lié à la symétrie de l'échantillon.

- ❖ Une direction d'orientation préférentielle (le vecteur de diffraction) qui définit la normale à un plan cristallographique particulier et qui s'aligne préférentiellement le long de l'axe de texturation de l'échantillon.
- ❖ Un taux de texturation.

L'effet de des orientations préférentielles peut être modélisé à l'aide d'un facteur de correction P_k donné par la relation suivante:

$$P_k = G_2 + (1 - G_1) \exp(-G_1 \alpha_k^2) \quad (13)$$

Où G_1 et G_2 sont des paramètres affinales.

III.7. Fonctions général utilisées pour modéliser les profils de diffraction

Les techniques de traitements des diagrammes de poudre reposent essentiellement sur des méthodes d'ajustement de modèles calculés aux données observées et d'obtenir l'information recherchée (paramètre de maille, taille des particules) on utilise très souvent les fonctions suivant :

- ❖ Les premières fonctions proposées ont été des fonctions de Gauss et de Cauchy-Lorentz.
- ❖ La fonction de Voigt est la convolution de deux distributions limites : une lorentzienne de largeur intégrale β_L et une Gaussienne de largeur intégrale β_G .
- ❖ La fonction de Pearson est dérivée d'une lorentzienne avec le facteur de forme « m ». On a une lorentzienne quand « m » est égal à 1 et une gaussienne quand « m » tend vers l'infini.

Dans notre étude, nous avons utilisé la fonction de Pseudo-Voigt que nous allons détailler un peu plus dans le paragraphe suivant.

III.7.1. Définition de la fonction pseudo Voigt

En incorporant le paramètre de forme de la fonction pseudo -Voigt comme variable, la flexibilité du profil de la fonction pseudo-Voigt donne un fit satisfaisant entre les profils calculés et observés des pics individuels ou des clusters de pics [16].

La fonction de pseudo -Voigt normalisée, addition partielle de L et G [17], est donnée par :

$$PV(x) = \eta L(x) + (1 - \eta) G(x) \quad (14)$$

Où :

$$x=2\theta-2\theta_0 \quad (15)$$

2θ : est la position où on évalue l'intensité ;

$2\theta_0$: est l'angle où l'intensité est maximale (angle de Bragg) ;

$G(x)$: est la distribution d'intensité du profil gaussien à l'angle 2θ ;

$L(x)$: est la distribution d'intensité du profil lorentzien à l'angle 2θ ;

η : indique la proportion de la Lorentzienne par rapport à la Gaussienne.

Le facteur de mélange η varie avec l'angle de diffraction 2θ comme suit :

$$\eta=\eta_0 +X2\theta \quad (16)$$

Cette superposition additive peut prendre plusieurs formes intermédiaires entre les deux fonctions pures L et G, selon les valeurs de la variable de proportion η .

En effet, la fonction pseudo-Voigt présente selon le pourcentage du caractère de chaque fonction deux cas limites :

- $\eta= 0$, la fonction est purement Gaussienne.
- $\eta= 1$, la fonction est purement Lorentzienne.

III.8. AFFINEMENT STRUCTURAL

Les méthodes de types wppf (whole powder pattern fitting) peuvent être définies comme étant des méthodes pouvant affiner les paramètres de profil et les paramètres de structure à partir de la considération de la totalité du diagramme de diffraction. La méthode de Rietveld est une méthode d'affinement de ce type. Parallèlement à la méthode de Rietveld, il existe des méthodes d'affinement de type wppd (whole powder pattern décomposition) lesquelles ne s'intéressent qu'à l'affinement des paramètres de profil et les paramètres de maille. Bien évidemment, ces dernières méthodes sont aussi de type wppf. Dans les paragraphes qui suivent, nous allons parler de la méthode de Rietveld et des méthodes wppd.

III.8.1.Principe des méthodes d'affinement

L'affinement des diagrammes de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld [18] repose sur la minimisation de la différence entre les intensités observées et calculées, qui sont affectées de leur poids statistique. Cette minimisation effectuée selon la méthode des moindres carrés, permettant d'approcher à partir d'un modèle structural le diagramme expérimental.

III.8.2.Les objectifs d'un affinement

- la détermination de la fonction de profil décrivant au mieux le profil des réflexions obtenues.
- l'ajustement du fond continu.
- la détermination des paramètres décrivant l'évolution des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction.
- la correction des erreurs systématiques (décalage d'origine, micro-absorption de l'échantillon, asymétrie, ... etc.).
- l'affinement des paramètres de maille et la détermination de l'intensité des réflexions.
- la vérification de la symétrie proposée.

III.8.3.Facteur de reliabilité d'un affinement

La qualité des affinements est contrôlée par des facteurs d'accord statistiques [19] suivants :

- Affinement type wppd :

$$1) \text{ Le facteur de profil : } R_p = \frac{\sum_{i=1}^N |Y_{iobs} - Y_{icalc}|}{\sum_{i=1}^N Y_{iobs}} \quad (17)$$

$$2) \text{ Le résidu pondéré du profil : } R_{wp} = \left[\frac{M}{\sum_{i=1}^N w_i (Y_{iobs})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

- Affinement type Rietveld :

$$3) \text{ Le résidu de Bragg : } R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_{kobs} - I_{kcalc}|}{\sum_k I_{kobs}} \quad (19)$$

$$4) \text{ Le facteur de reliabilité espéré : } R_{exp} = \left[\frac{N - P + C}{\sum_{i=1}^N w_i (Y_{iobs})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

Le facteur de mérite Godness of fit (Gof) :
$$X^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (21)$$

III.9. CONCLUSION

Ce chapitre riche en notion ; est le résultat d'un travail long qui nous a pris un temps considérable pour le réaliser. Assigné une large recherche bibliographique dans le domaine de la cristallographie structurale ; un apprentissage sur l'exécution des programmes informatiques utilisés par les techniques d'analyse des données de direction sur poudre et la représentation géométrique des structures obtenues. Par ailleurs des recherches des données cristallographiques pour déterminer les positions des atomes. La résolution structurale des deux composés pulvérulents.

Détermination des paramètres de la maille partir des angles de diffractions 2θ extraite partir du spectre de diffractions des composés, nécessaire pour l'indexation.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] V. Caron, "mecanosyntnthese et vitrification à l'état solide d'alliagesmoleculaires." France 2006.
- [2] L.E Alexander, J. Appl. Phys, 1950.
- [3] L.E Alexander, J. Appl. Phys, 1948.
- [4] L.E Alexander, J. Appl. Phys, 1954.
- [5] L.E. Alexander and H.P. Kluy, "X.R.Diffraction procédures", NewYork, 1974.
- [6] J.I. Langford and D.Louer, Rep. Prog. phys, 1996.
- [7] P. Scherrer and G. Wiss, Nachr.Ges, 98,1918.
- [8] M. Laue, Z. Kristallogr, 1926.
- [9] N. Megag, "Contribution à l'étude structurale ab intio de composés sous forme de poudre par diffraction des rayons X ", Algérie 2003.
- [10] R. Lemoudda, "étude relative au problème de la stabilité de la matrice de déconvolution des profils de raie par la méthode L.W.L", Algérie 2003.
- [11] R. Ouahes, "Eléments de radiocristallographie" , Alger 1984.
- [12] B.E. Warren, "X-ray diffraction", New York 1969.
- [13] R. Satish. and C.R. Houska, J. Acta. Cryst, 1986.
- [14] S. Ben Mokhtar, A. El bouari, A. Aatiq, Maroc 2014.
- [15] J. Bergmann, A. Le Bail, R. Shirley, and V. Zlokazov, Z. Kristallogr,2004.
- [16] C. E. Matulis and J. C. Taylor, J. Appl. Cryst,1993.
- [17] R. Delhez, T. H. Keiser, J. I. Langford, D. Louër and E. J. Mittemeijer, Monograph on crystallography, 1993.
- [18] H. M. Rietveld, J. Apply. Cryst, 1969.
- [19] E. Borissenko, "Etude structurale par diffraction, absorption des rayons X et simulations Monte-Carlo de matériaux zéolithiques.", Poincaré 2008.

Chapitre IV :

AFFINNEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGE PAR LES IONS CUIVRE

Chapitre IV

AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGE PAR LES IONS CUIVRE

IV.1.INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous avons fait la simulation en utilisant le logiciel FULLPROF, ce dernier fonctionne à base du programme de Wiles et Young [1].

Ce programme permet de faire l'affinement de profil des diagrammes de diffraction des rayons X des différents solides « les zéolithes X modifiées », et de déterminer les paramètres de maille des matériaux étudiés, les indices de Miller hkl (indexation) de zéolithe de référence (NaX) et celle échangée par le cuivre (Cu(55)X).

IV.2. PRESENTATION DU FICHIER DE DONNEES POUR LA SIMULATION

L'affinement par le programme FULLPROF se fait en présence de deux fichiers d'entrés :

Le fichier *.dat, est un fichier de données des intensités de diffraction sur poudre enregistrées, son format dépend de l'instrumentation utilisée.

Et le fichier *.PCR ; est un fichier de données cristallographiques nécessaire pour réaliser à l'aide du programme FULLPROF.

IV.3. PROTOCOLE D’AFFINEMENT AVEC LE LOGICIEL FULLPROF

IV.3.1 . Création de fichier de travail

Un fichier d'extension **.pcr** est créé en cliquant sur « **Run EdPCR** » ensuite « **New Data** » comme première étape afin d'activer toutes les icônes concernant l'affinement de profil (**figure IV.1**).

Chapitre IV

AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGE PAR LES IONS CUIVRE

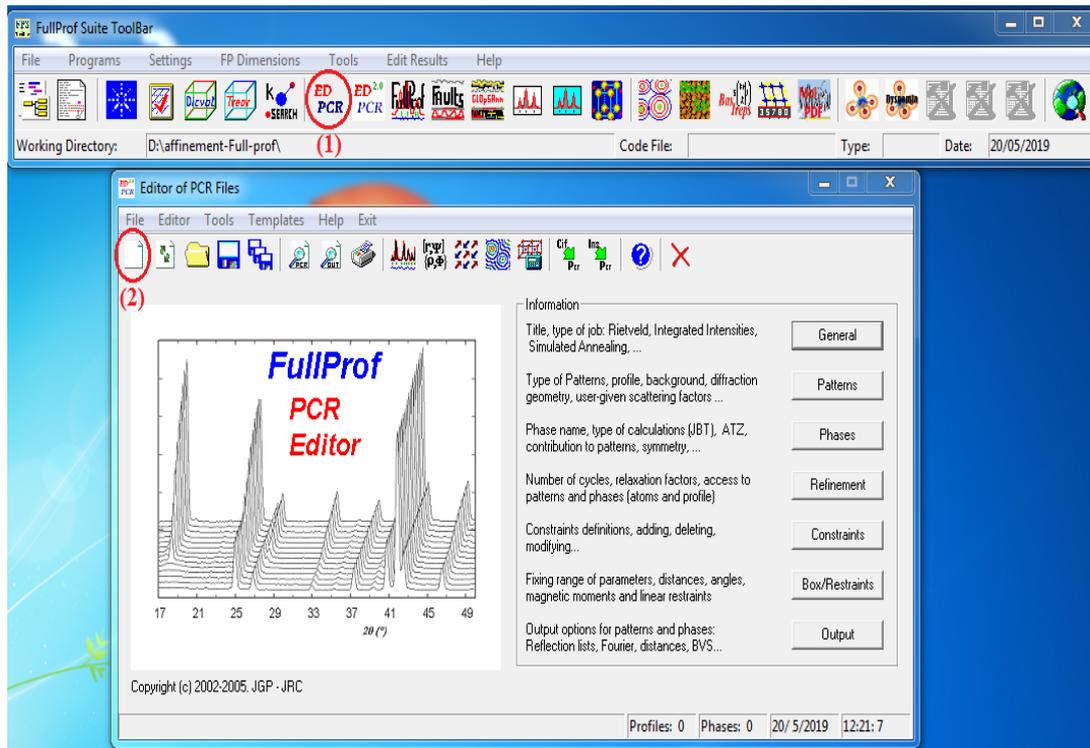


Figure IV.1 : Aperçu de : « Editor of PCR Files ».

IV.3.2. Général

En cliquant sur « **General** », qui est la première icône pour entamer l'affinement, une fenêtre s'ouvre nous permettant d'introduire le titre du fichier **.pcr** et préciser qu'il s'agit d'un diagramme de poudre. Sur la figure IV.2, nous avons introduire les données de la zéolithes NaX pour lancer les calculs.

Chapitre IV

AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGE PAR LES IONS CUIVRE

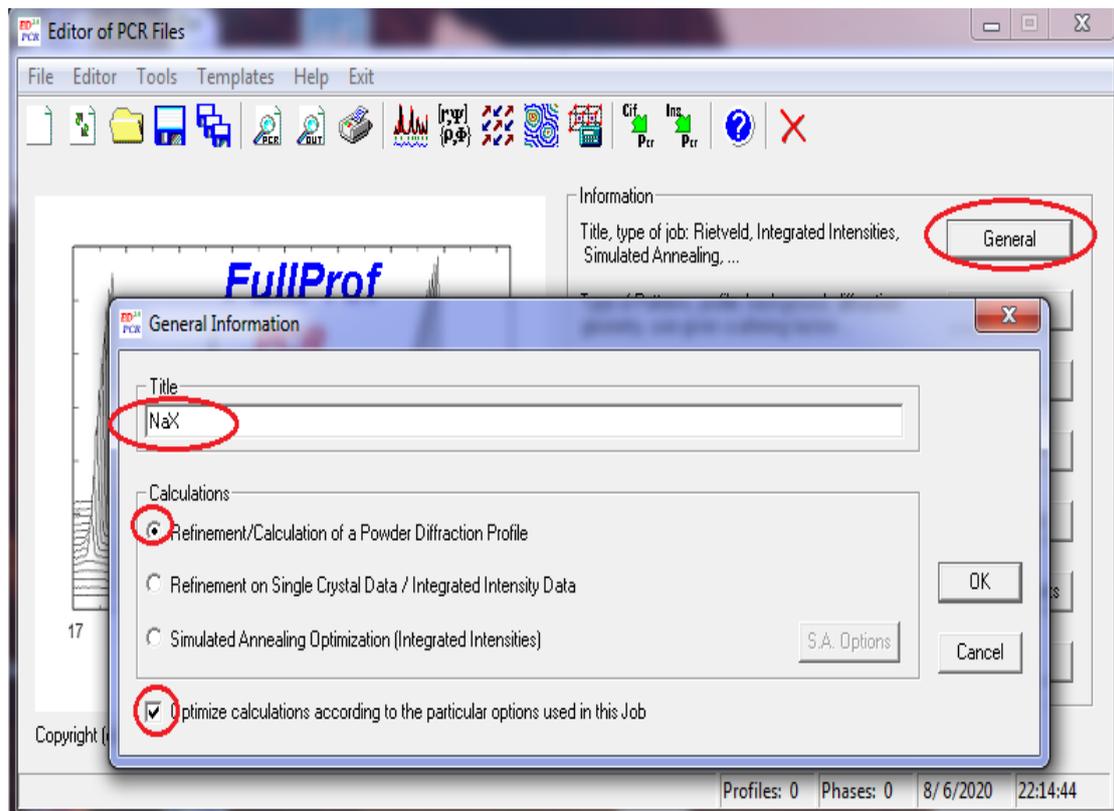


Figure IV.2:Aperçu de la fenêtre General .

IV.3.3. Patterns

En appuyant sur « **Patterns** », une autre fenêtre s'ouvre (**figure IV.3**) qui donne accès vers d'autres fenêtres après avoir appuyé sur « **add** ». Dans la même étape, nous devons passer par plusieurs sous étapes fondamentales mentionnées sur la figure ci-dessous par (a), (b), (c) et (d).

Chapitre IV

AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGE PAR LES IONS CUIVRE

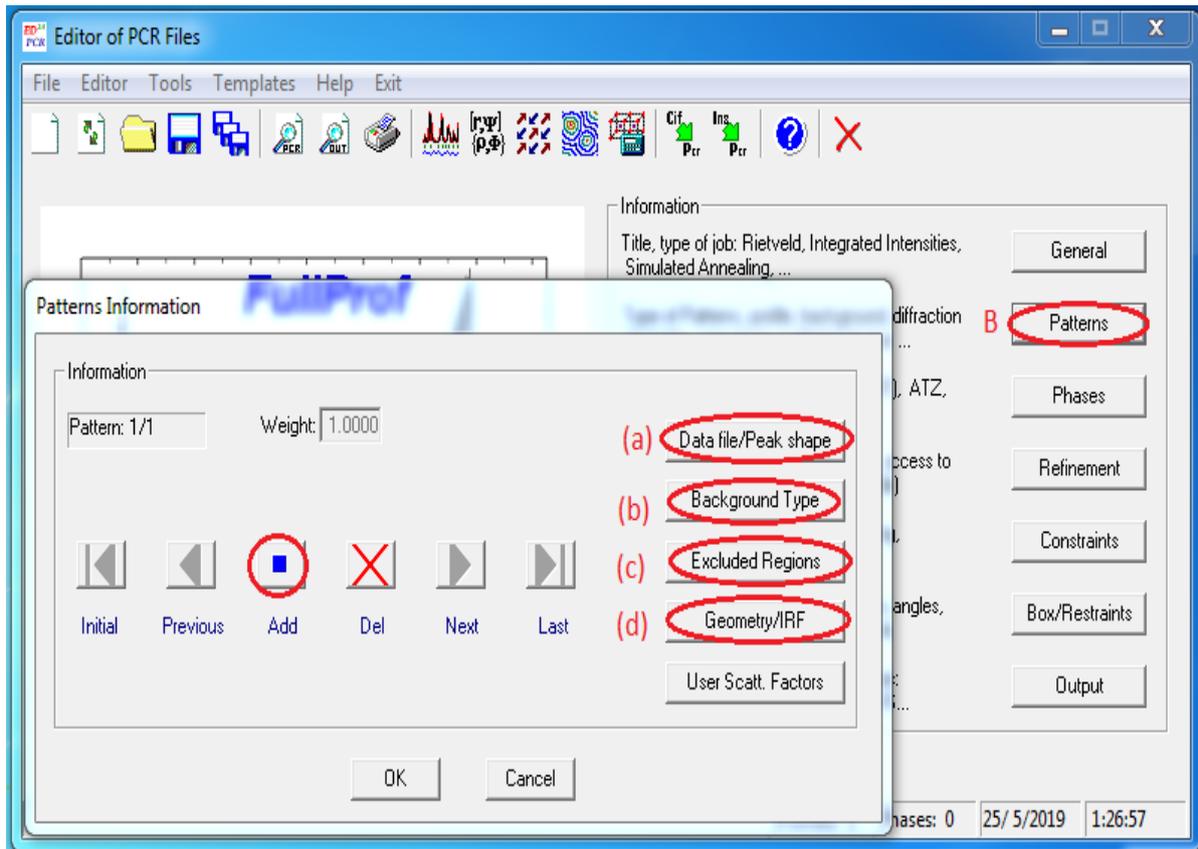


Figure IV.3 : Aperçu de la fenêtre Patterns .

a - Data file/Peak shape

L'accès vers cette fenêtre nous permet de :

- Sélectionner le fichier de données de diffraction des rayons X obtenu expérimentalement , ou autrement dit, le diagramme observé (exemple : NaX.dat) et le type de pas d'analyse (2θ) (figure IV.4).

Chapitre IV

AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGE PAR LES IONS CUIVRE

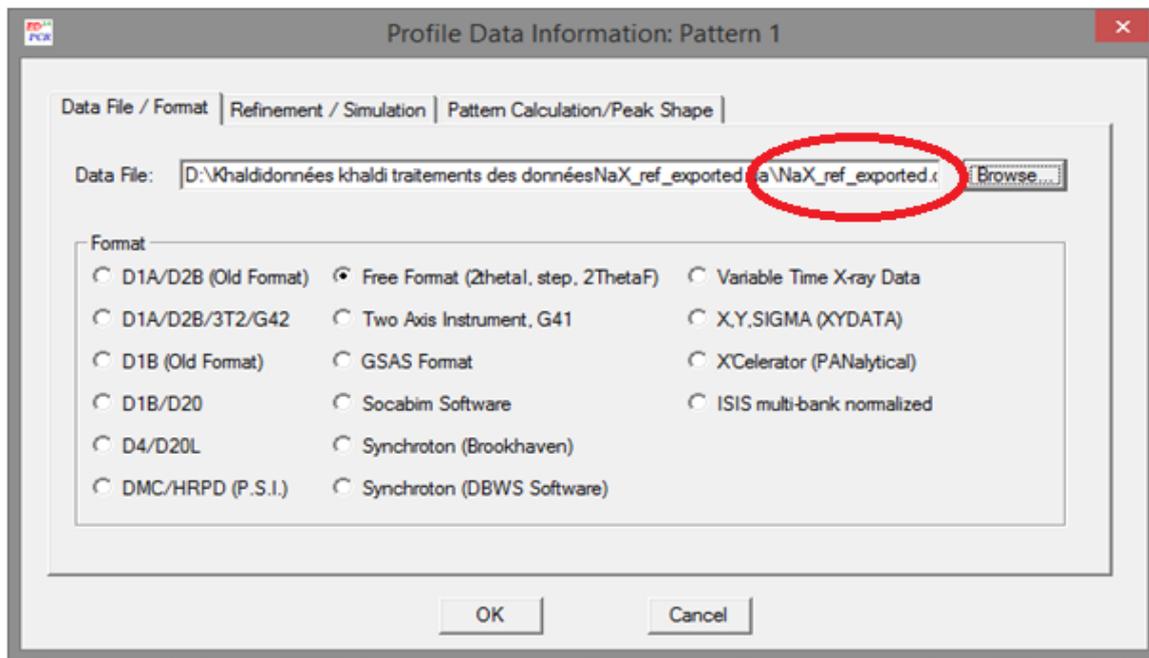


Figure IV.4 : Aperçu de la fenêtre Data File/Format.

- Introduire les conditions expérimentales de notre travail réalisé permettant d'obtenir le diagramme à affiner à savoir, la source des rayons X utilisée et leur longueur d'onde (figure IV.5) .

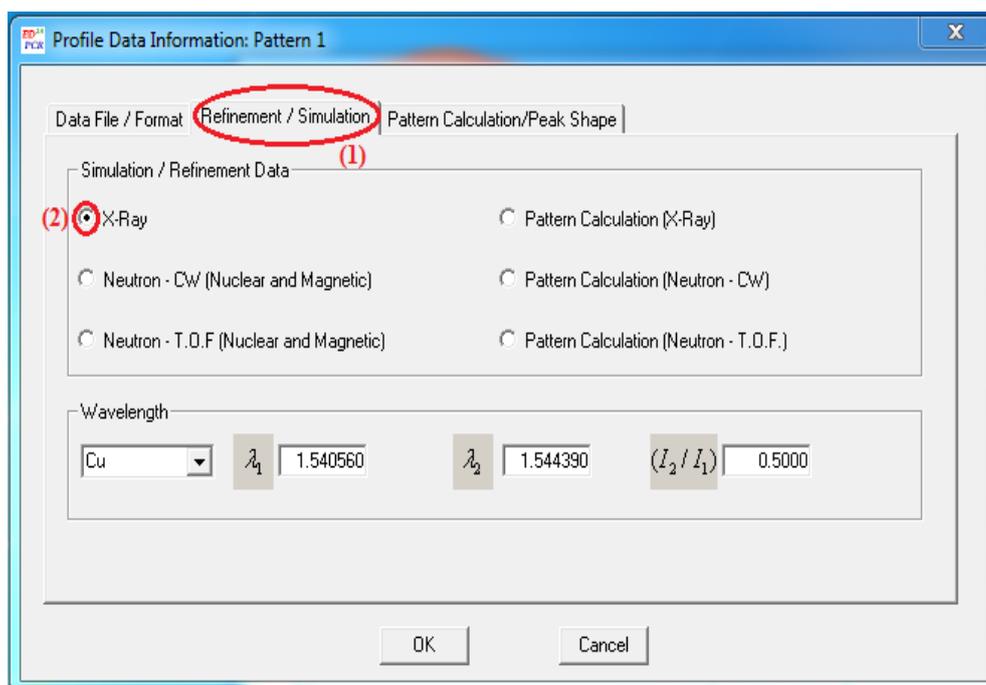


Figure IV.5 : Aperçu de la fenêtre Refinement / Simulation.

Chapitre IV

AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGE PAR LES IONS CUIVRE

- Choisir la fonction utilisée pour affiner le profil des données expérimentales pour obtenir le profil calculé, dans ce travail, nous avons choisis la plus appropriée : la fonction « **pseudo voigt** ». Aussi, nous avons introduit quelques paramètres nécessaires (θ_{\min} , θ_{\max} , le pas) spécifique de la fonction pseudo voigt (**figure IV.6**).

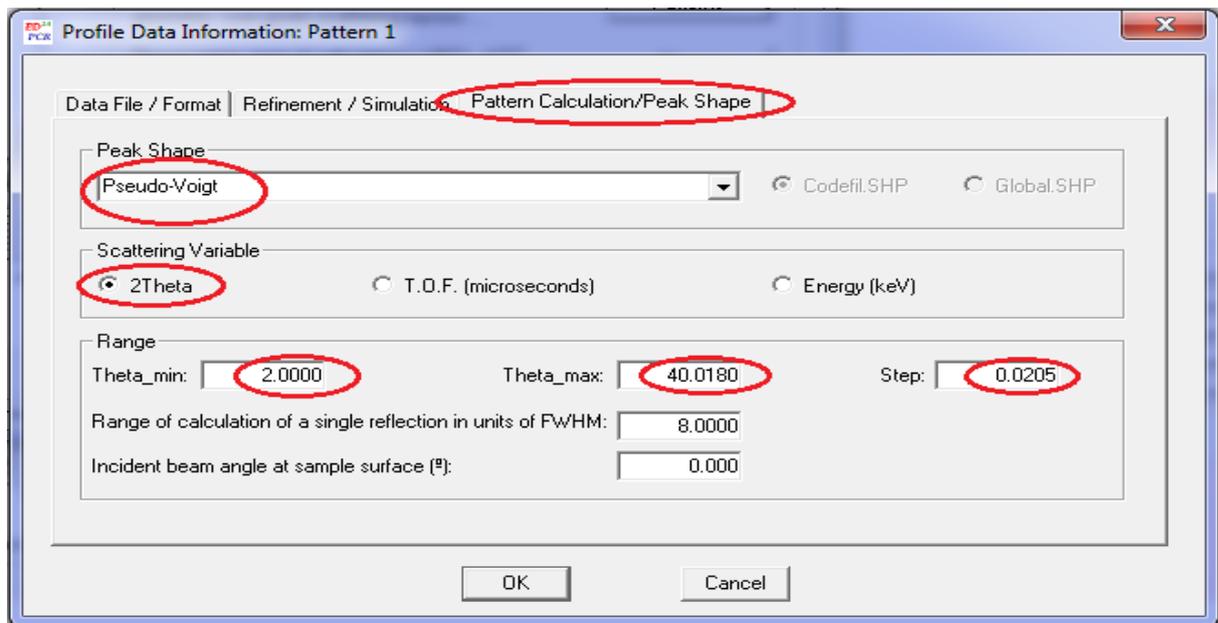


Figure IV.6 : L'aperçu Pattern Calculation.

b - Background type

Sur cette fenêtre nous avons choisis la méthode d'affinement du fond continu. Sachant que le fond continu est un signal important dans le diagramme des rayons X portant des informations sur la structure des matériaux, alors, le traitement de ce paramètre est primordiale. Dans ce travail, nous avons démarré l'ajustement avec le mode « **Linear Interpolation** » (**figure IV.7**).

Chapitre IV

AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGE PAR LES IONS CUIVRE

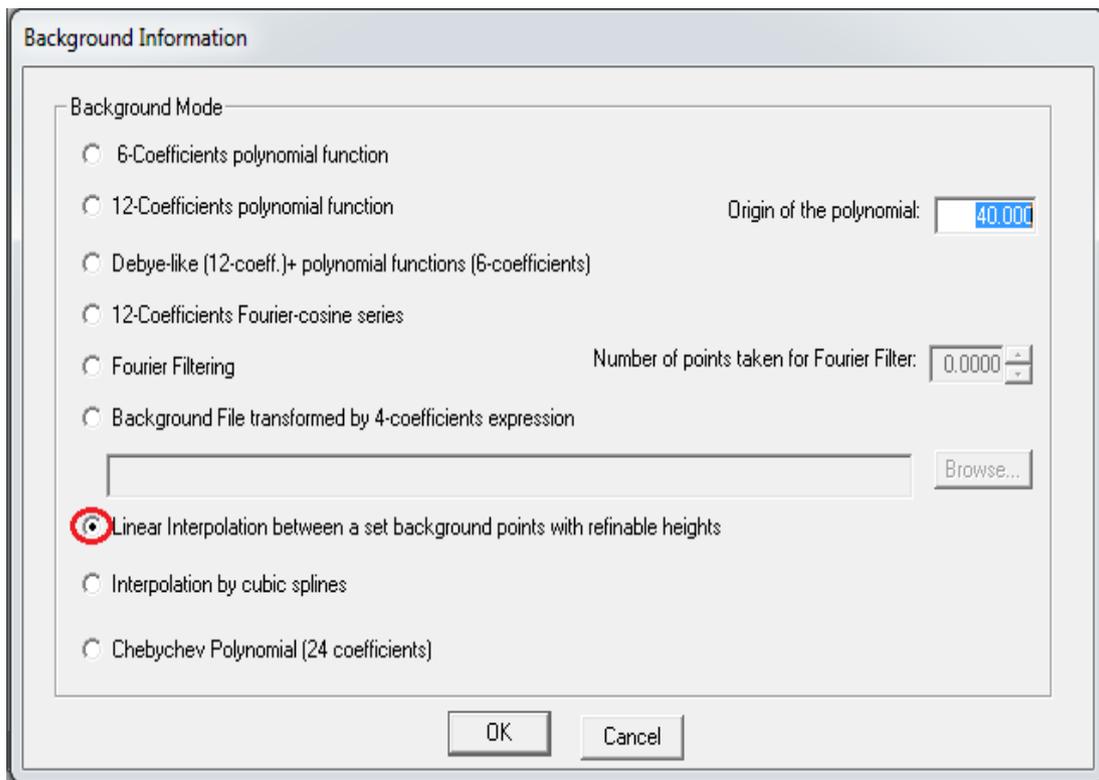


Figure IV.7 : L'aperçu Background.

c- Excluded Regions « Région exclue »

Dans ce travail, et pour pouvoir obtenir un bon ajustement, une régions a été exclue : de 0 à 4° en 2θ (**figure IV.8**). L'exclusion ne se fait pas arbitrairement, elle n'est pas tout le temps réalisée qu'après une étude bibliographique.

Chapitre IV

AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGE PAR LES IONS CUIVRE

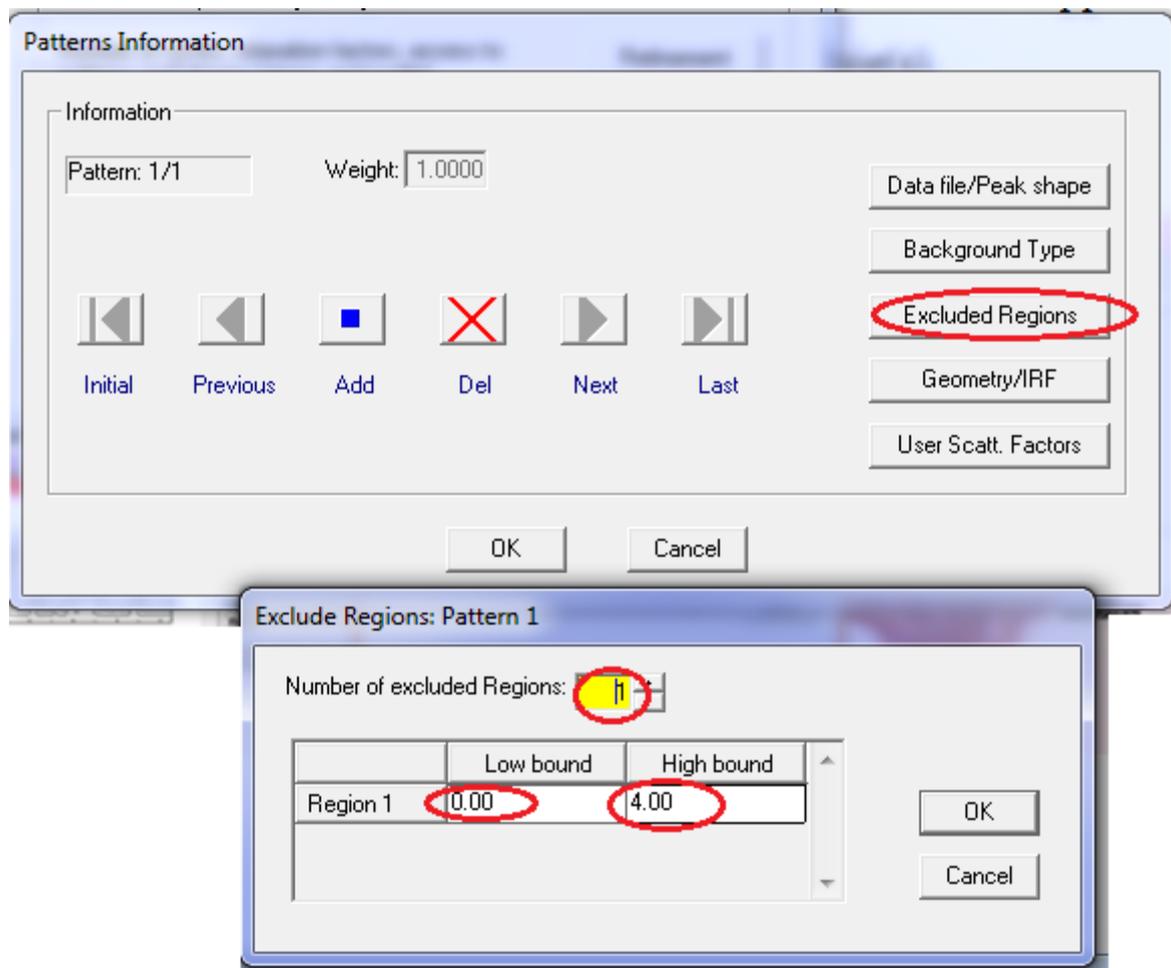


Figure IV.8 : l'aperçu Exclude Regions.

IV.3.4 .Phases

En appuyant sur « phase » on obtient l'accès vers une fenêtre qui nous permet d'introduire (figure IV.9) :

- Le nom de la (les) phase (s), après avoir appuyé sur « **add** ».
- La méthode utilisée pour l'affinement dans ce travail est : « **Profile Matching with constant scale factor** ».

Chapitre IV

AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGE PAR LES IONS CUIVRE

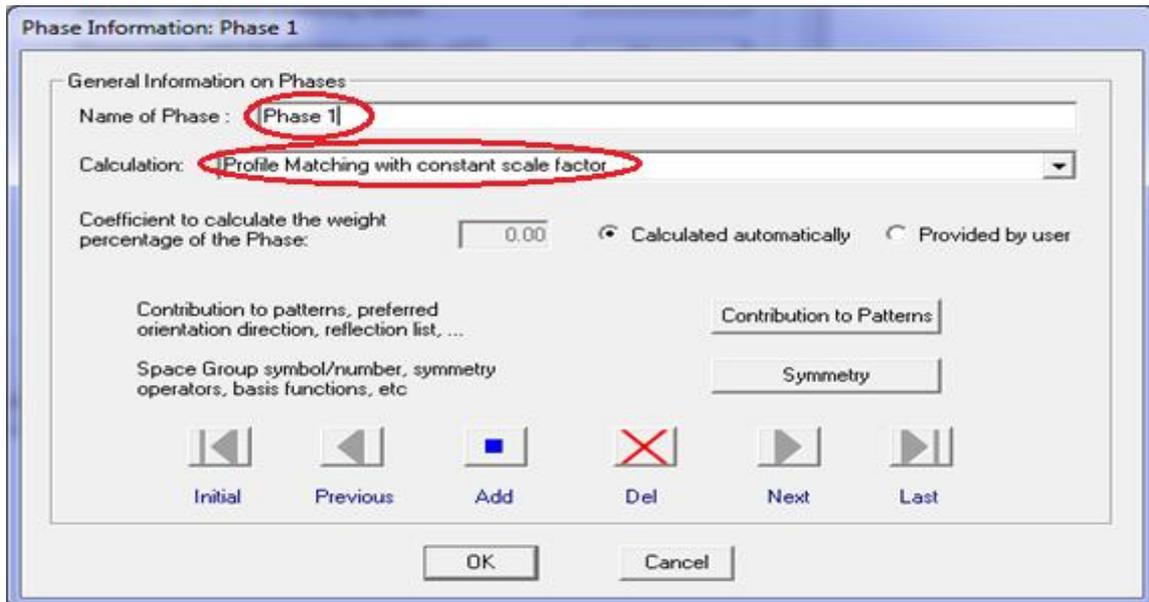


Figure IV.9 : L'aperçu Phases.

Par la suite, d'autres paramètres sont introduits en allant vers les fenêtres « **contribution to pattern** » (figure IV.10) et « **symmetry** » (figure IV.11)

a-contribution to patterns

Cette fonctionnalité nous permet de préciser :

- Le type de rayonnement utilisé : rayons X
- La fonction utilisée pour affiner le profil dans ce travail est la fonction « pseudo voigt »
- Le type de la liste des reflections à indexer « **H.K.L multIntensity** »

Chapitre IV

AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGE PAR LES IONS CUIVRE

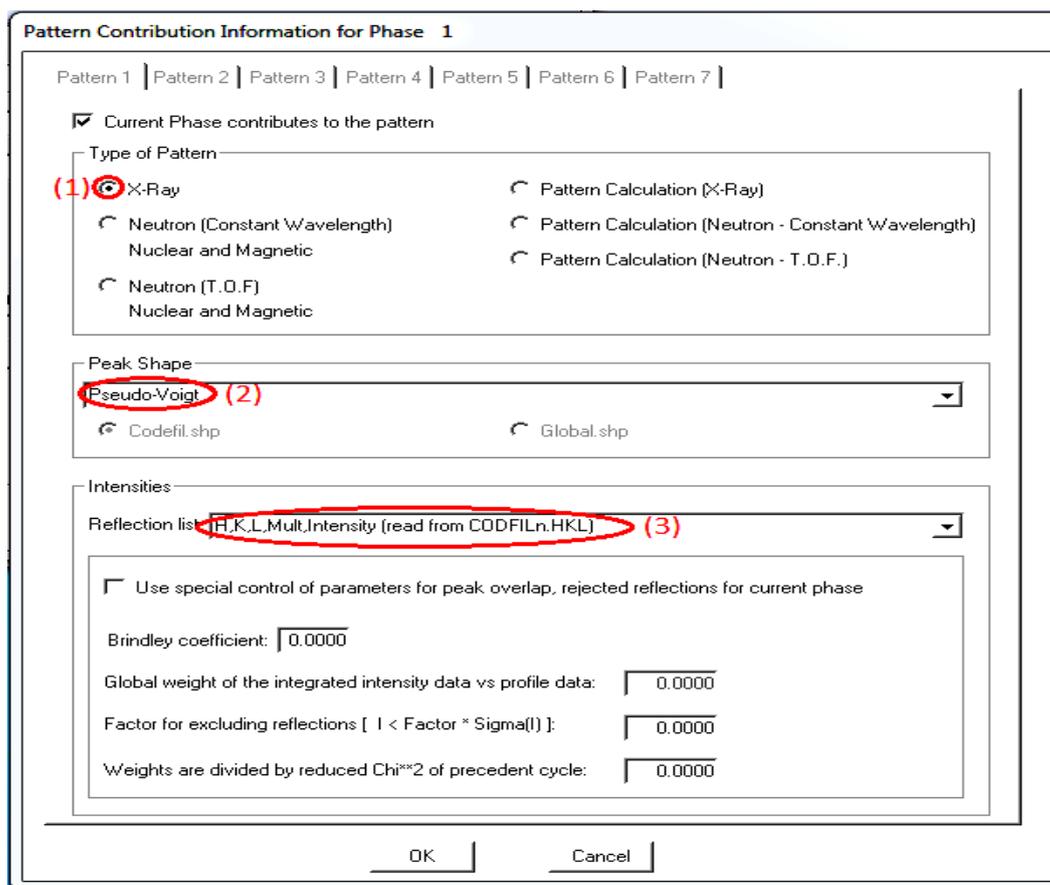


Figure IV.10 : L'aperçu Contribution to Patterns.

b-Symmetry

Cette fonctionnalité nous permet d'introduire le groupe d'espace (Fd-3m) pour les matériaux étudiés) et de générer les opérations de symétrie relatives à cette phase en choisissant le mode « **Generated automatically from the symbol** ». Toutes les opérations de symétrie appropriées du groupe d'espace s'apparaissent (figure IV.11).

Chapitre IV

AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGE PAR LES IONS CUIVRE

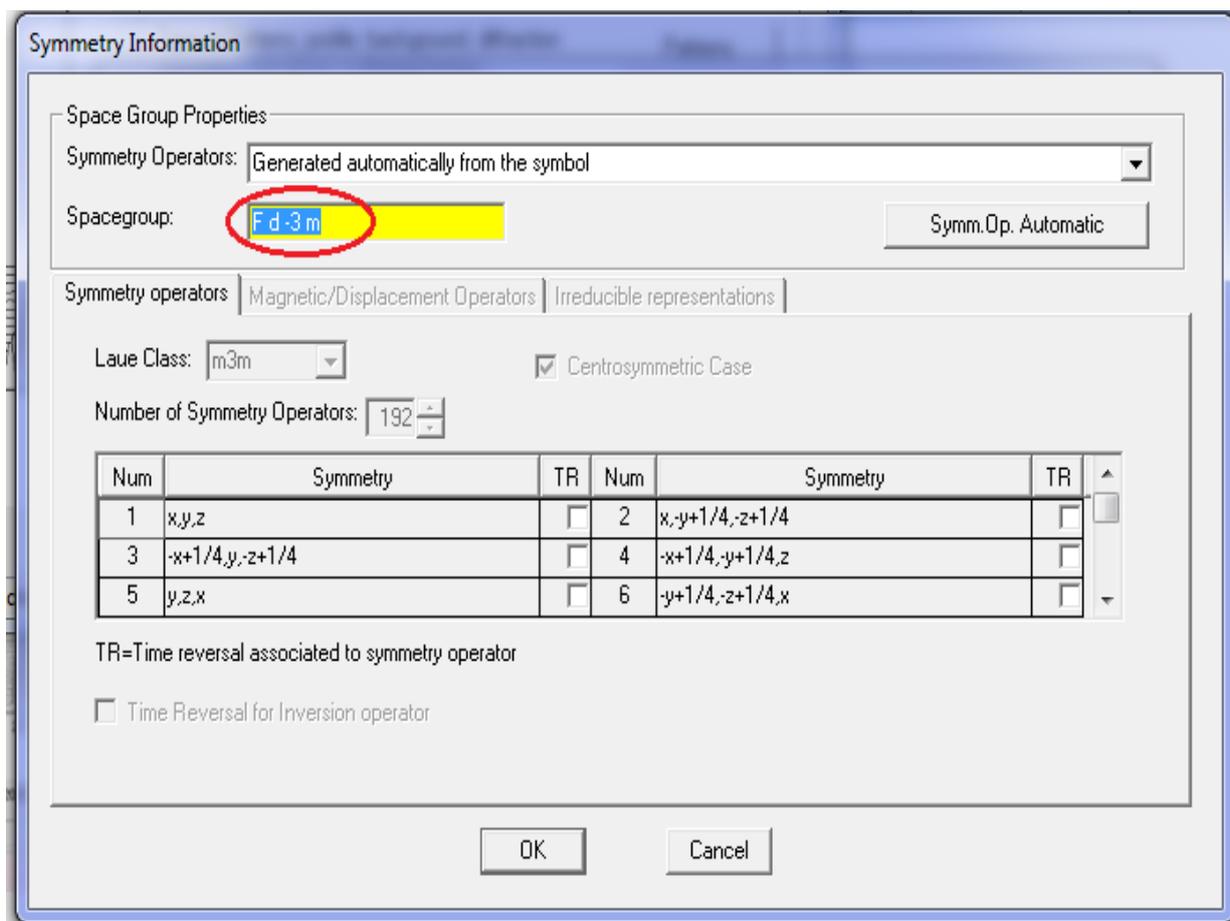


Figure IV.11 : L'aperçu Symmetry.

IV.3.5. Refinement

Sur cette fenêtre (figure IV.12), nous introduisons le nombre de cycle de calcul (affinement), dans notre travail, nous l'avons choisis 10, et nous précisons, à nouveau, que nous employons le mode « Profile Matching Mode » pour chaque cycle.

Chapitre IV

AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGE PAR LES IONS CUIVRE

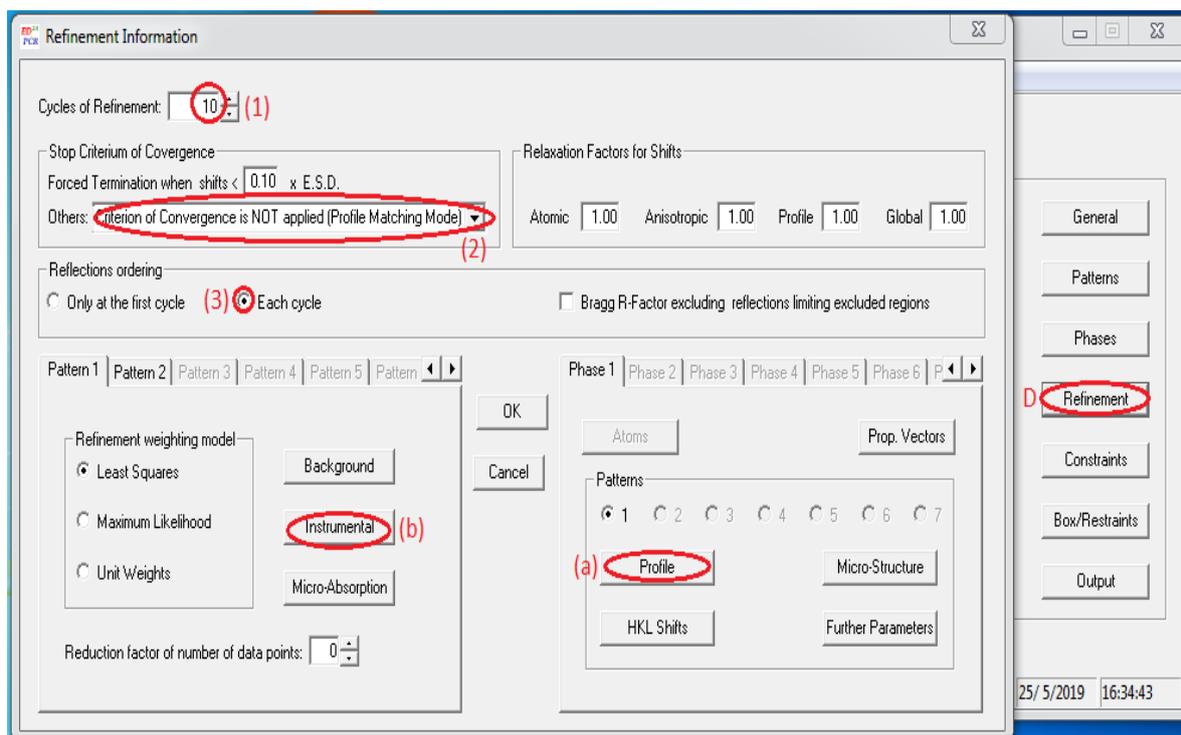


Figure IV.12 : L'aperçu Refinement.

Cette fenêtre donne accès aux fonctionnalités suivantes :

a- Profile

Sur cette fenêtre (**figure IV.13**) nous introduisons les paramètres de maille linéaires et angulaires à affiner : a , b , c , α , β et γ . Les valeurs introduites pour démarrer le calcul sont les valeurs trouvées dans la littérature pour la structure NaX [2], à savoir :

$$a = b = c = 24 \text{ \AA} ; \alpha = \beta = \gamma = 90.$$

Les premières valeurs du facteur d'échelle, paramètres de profil, U , V et W et le paramètre de mélange η (Eta_0) sont générés par le logiciel.

Chapitre IV

AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGE PAR LES IONS CUIVRE

Factors	
Scale	0.10000E-02
Overall B-factor	0.0000

Cell Parameters	
a	24.000000
b	24.000000
c	24.000000
alpha	90.000
beta	90.000
gamma	90.000

FWHM Parameters	
U	0.000000
V	0.000000
W	0.000000
IG	0.000000

Shape Parameters	
Eta_0	0.000010
X	

Refine FWHM for second wavelength	
U2	
V2	
W2	

Figure IV.13 : L'aperçu Profile.

b- Instrumental

Cette fonctionnalité nous permet d'affiner le décalage zéro. Pour chaque ajustement le décalage Zero doit être affiné (correction du décalage du zéro du détecteur par rapport à l'origine du diagramme) (figure IV.14).

2_Theta	
Zero	0.00000
Displacement	0.000000
Transparency	0.000000
Wavelength	0.000000

Figure IV.14 : L'aperçu Instrumental.

Après cette étape, nous pouvons lancer les calculs d'affinement de profil après avoir enregistré le programme (ci-dessus).

Chapitre IV

AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGE PAR LES IONS CUIVRE

IV.4. Enregistrement du programme

Les paramètres introduits sont sauvegardés en enregistrant le nouveau fichier **.pcr** en cliquant sur « **Save Data** » (figure IV.15).

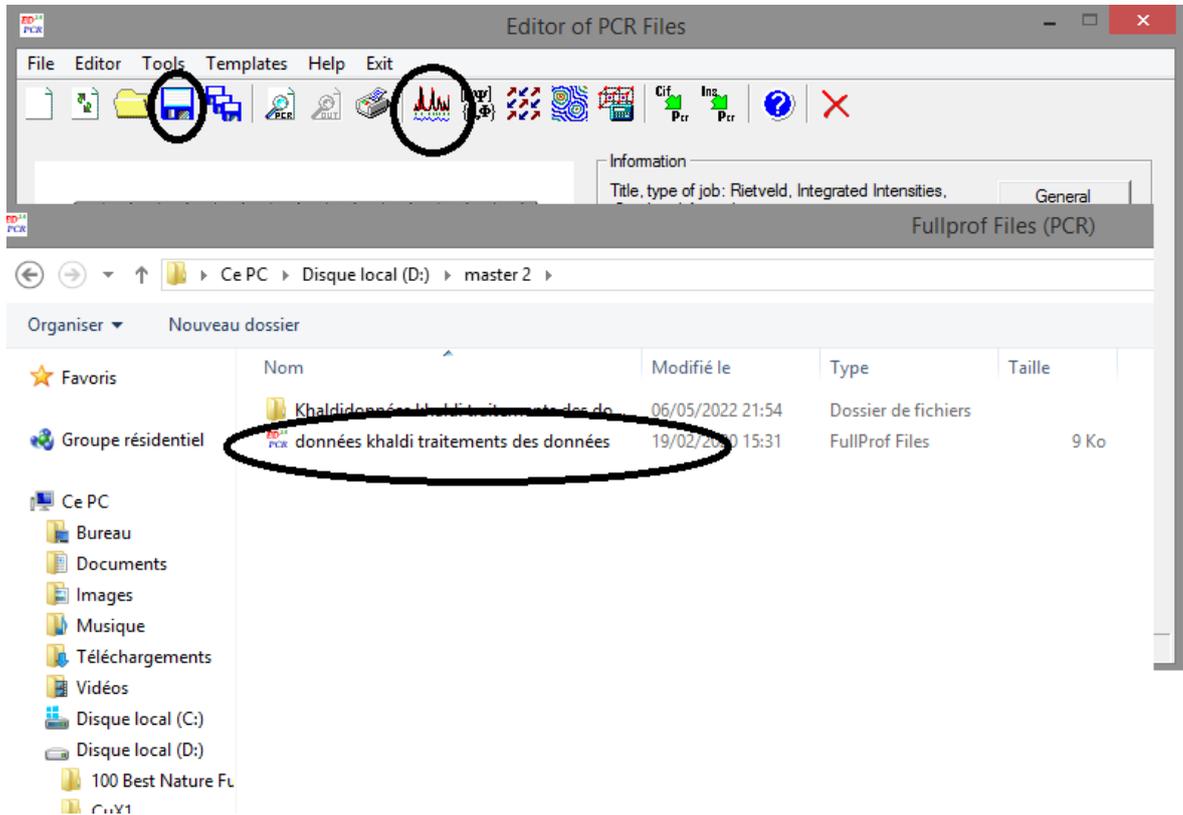


Figure IV.15 : L'aperçu de l'enregistrement.

IV.5. Lancement du premier calcul

Le lancement de l'affinement se fait en appuyant sur « **Run Fullprof program** » qui donne accès à la sélection d'un fichier **.dat** (figure IV.16) et (figure IV.17).

Chapitre IV

AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGE PAR LES IONS CUIVRE

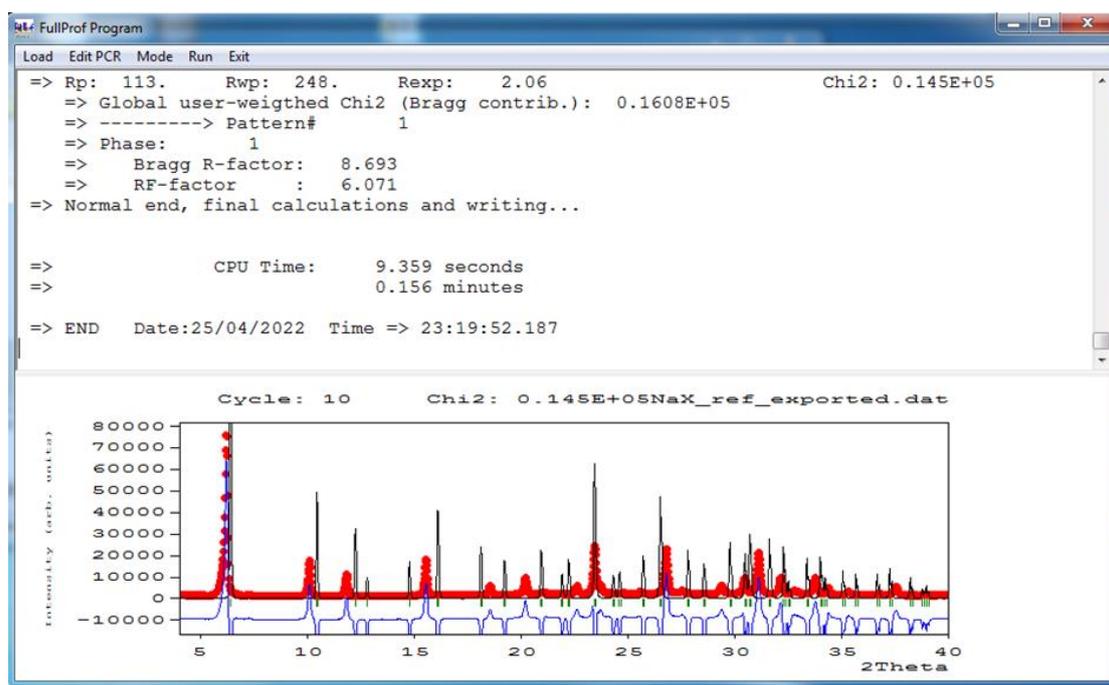


Figure IV.16 : L'aperçu du premier affinement de NaX.

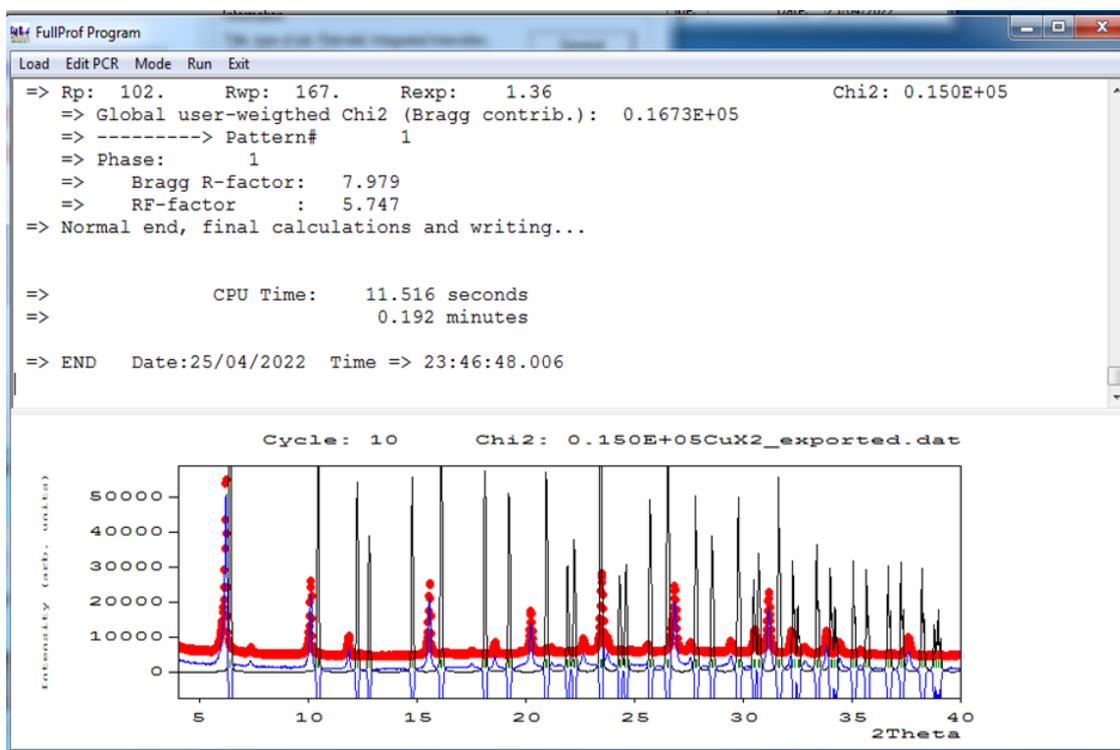


Figure IV.17 : L'aperçu du premier affinement de Cu(55)X.

Chapitre IV

AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGE PAR LES IONS CUIVRE

IV.6. AMELIORATION DE L'AJUSTEMENT

Pour les l'ensemble des matériaux étudiés, l'ajustement du profil du diagramme calculé par rapport au diagramme expérimental se fait par affinement progressif, simultané ou isolément pour certains paramètres. Ces étapes d'ajustement de profile ou dites FITTING sont appelées « *séquence* ». Au court de cette séquence, nous affinons les paramètres par ordre.

La séquence suivie d'affinement de profile durant ce travail est la suivante :

- le facteur d'échelle,
- le décalage de zéro,
- le fond continu,
- les paramètres de maille : $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$
- les paramètres de largeur et de profil des raies : U, V, W
- le paramètre de mélange η
- les facteurs d'asymétrie : $Asym1, Asym2, Asym3...$
- orientation préférentielle

Les facteurs de reliabilité obtenus permettent de juger la qualité de l'affinement de profil réalisé.

IV.7. RÉSULTATS D'AFFINEMENT DES DIFFRACTOGRAMMES DES SOLIDES

IV.7.1. Les paramètres de maille

Dans ce travail, un affinement du profil des diagrammes de diffraction X obtenus pour NaX et Cu(55)X, a été réalisé. Les résultats d'affinement de profil des zéolithes sont regroupés dans le tableau IV.2.

Chapitre IV

AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGE PAR LES IONS CUIVRE

Tableau IV.2 : Détails et résultats d'affinement des diagrammes de diffractions X des solides NaX et Cu(55)X.

Solides	NaX	Cu(55)X
Système cristallin	cubique	Cubique
Groupe d'espace	F d -3 m	F d -3 m
Paramètre de maille : <i>α, β, γ</i> <i>a, b, c</i>	90° 24,9157 Å	90° 24,8690
Volume de la maille	15405,60 Å ³	15379,96 Å ³
Facteurs de fiabilité : <i>R_p (%)</i> <i>R_{wp} (%)</i> <i>R_{exp} (%)</i>	4,28 6,34 2,06	15,6 23,3 1,36

Le tableau IV.2 regroupe les résultats d'affinement ainsi que les paramètres de mailles obtenus (linéaires, angulaires et groupe d'espace), après ajustement, pour les zéolithes NaX et Cu(55)X. Les facteurs de fiabilité obtenus pour les différents affinements sont raisonnables et prouvent le bon ajustement des profils calculés. Sur les figures (IV.16) et (IV.17), une comparaison du diagramme de diffraction X, obtenu (**rouge**) pour chaque solide avec celui calculé (**noir**) après affinement du profil, est présentée. Les résultats montrent, que pour les matériaux NaX et Cu(55)X.

L'affinement du profil des diagrammes de diffraction du NaX et Cu(55)X est satisfaisant vu les valeurs des facteurs de fiabilité obtenues, ainsi que les meilleurs affinements eux pour les structures NaX et Cu(55)X (figures IV.18 et IV.19) .

Nous constatons que les paramètres de maille affinés des échantillons zéolithiques sont compatibles avec la symétrie Fd-3m cubique mentionnée précédemment et en concordance avec les paramètres de maille de la zeolithe X [2]. Une légère diminution des

Chapitre IV

AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGE PAR LES IONS CUIVRE

paramètres de maille qui peuvent être expliqués par la pénétration de l'ion Cu^{2+} dans la zéolithe. De plus, le volume de la maille élémentaire a diminué avec l'augmentation du taux d'échange, la même évolution a été observée par Zhao et al. [3].

Le même résultat a été trouvé par Shepelev et al. Dans le cas de l'échange de Nd dans une zéolithe hydratée [4].

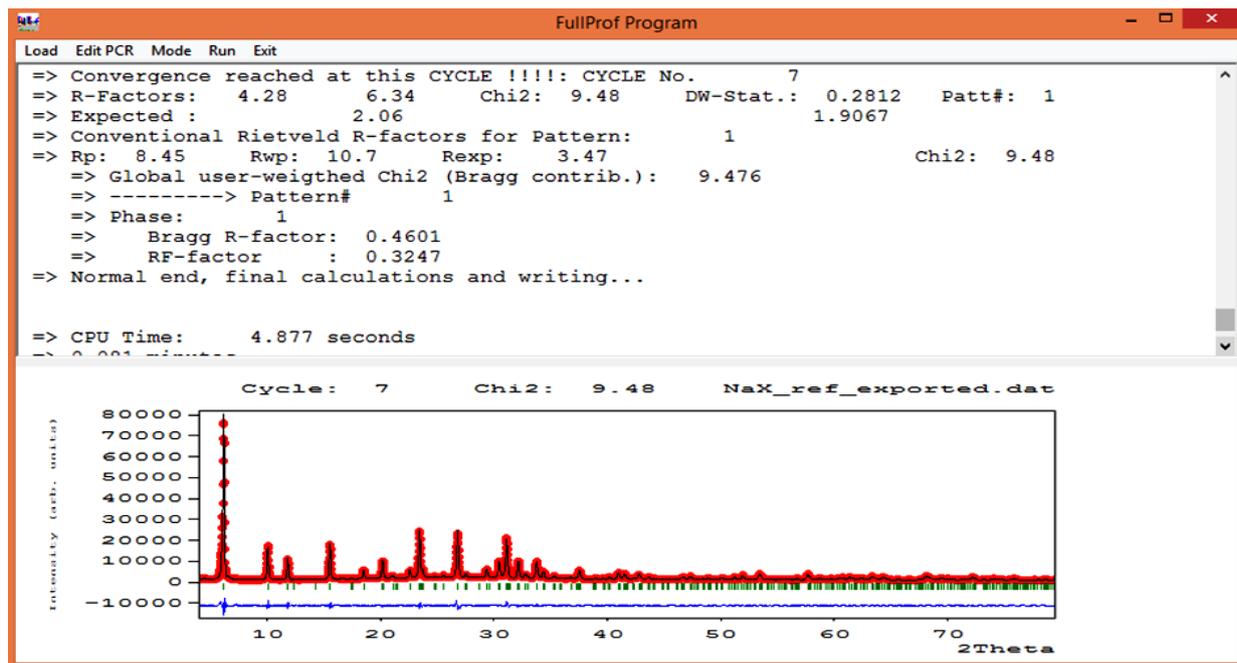


Figure IV.18 : Aperçu du meilleur affinement obtenu pour la structure de NaX.

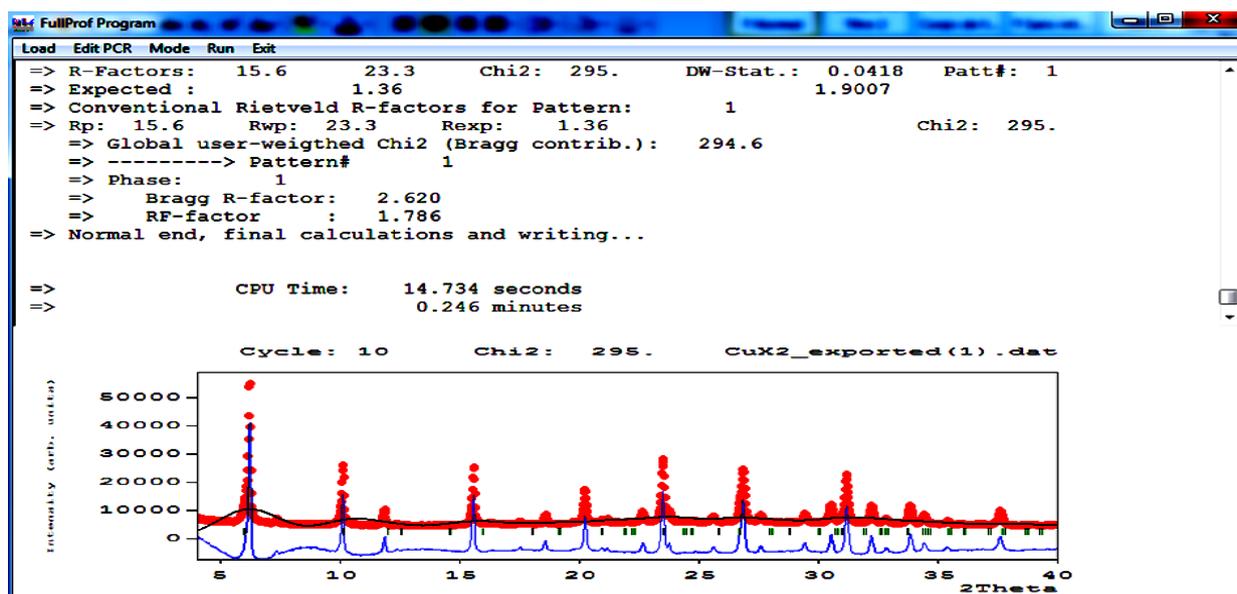


Figure IV.19 : Aperçu du meilleur affinement obtenu pour la structure de Cu(55)X.

Chapitre IV

AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGE PAR LES IONS CUIVRE

IV.7.2. Les intensités indexées

Après l'ajustement de profil des matériaux zéolitiques NaX et Cu(55)X, les plans hkl indexés, ainsi que les distances inter-réticulaires et 2θ sont regroupés dans les tableaux ci-dessous.

Tableau IV.3 : les intensités, les distances inter-réticulaires et les plans indexés de la NaX.

H	K	L	Multiplicité	Hw	2theta/TOF	Icalc	Iobs	d-hkl	CORR
1	1	1	8	0,155512	6,139	10678,0	10678,1	14,385128	0,999145
2	2	0	12	0,145725	10,033	2192,7	2192,8	8,809056	0,997722
3	3	1	24	0,136449	15,489	2372,0	2372,0	5,716070	0,994599
4	2	2	24	0,134617	17,422	42,4	42,4	5,085911	0,993183
3	3	3	8	0,133964	18,488	304,4	304,4	4,795043	0,992334
4	4	0	12	0,133467	20,144	1222,6	1222,6	4,404528	0,990921
5	3	3	24	0,134378	23,393	3409,8	3409,8	3,799620	0,987819
6	4	2	48	0,137961	26,753	3693,0	3693,2	3,329510	0,984165
6	6	0	12	0,144814	30,416	653,4	653,4	2,936352	0,979687
5	5	5	8	0,146316	31,059	1728,6	1728,7	2,877026	0,978850

Tableau IV.4 : les intensités, les distances inter-réticulaires et les plans indexés de Cu(55)X.

H	K	L	Multiplicité	Hw	2theta/TOF	Icalc	Iobs	d-hkl	CORR
1	1	1	12	9,609317	13,491	14061,6	15398,2	6,557858	1,000000
2	2	0	24	9,301610	15,833	3810,4	4024,4	5,592560	1,000000
3	3	1	8	9,209087	16,542	2395,3	2502,1	5,354469	1,000000
4	4	0	6	8,874686	19,124	6693,9	6778,0	4,637105	1,000000
5	3	3	24	8,652449	20,858	9365,2	9411,2	4,255300	1,000000
6	4	2	24	8,320989	23,477	5950,9	5995,1	3,786181	1,000000
6	6	0	8	8,140342	24,923	2937,1	2964,0	3,569646	1,000000
5	5	5	24	8,140341	24,923	2937,3	2964,3	3,569645	1,000000

Chapitre IV

AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGE PAR LES IONS CUIVRE

Après réalisation des dix boucles de calcul, un premier affinement est réalisé et plusieurs fichiers sont générés ainsi qu'une interface « **Winploter** » qui donne l'allure de l'affinement de profil. Les diagrammes ajustés de NaX et Cu(55)X sont illustrés dans les figures (IV.20) et (IV.21) ci dessous :

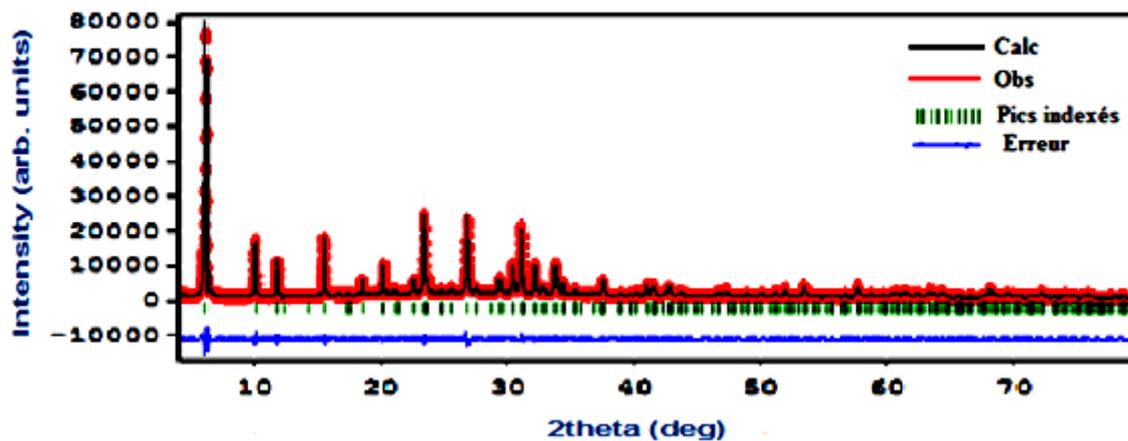


Figure IV.21 : Résultat de l'affinement de profil du diagramme de NaX.

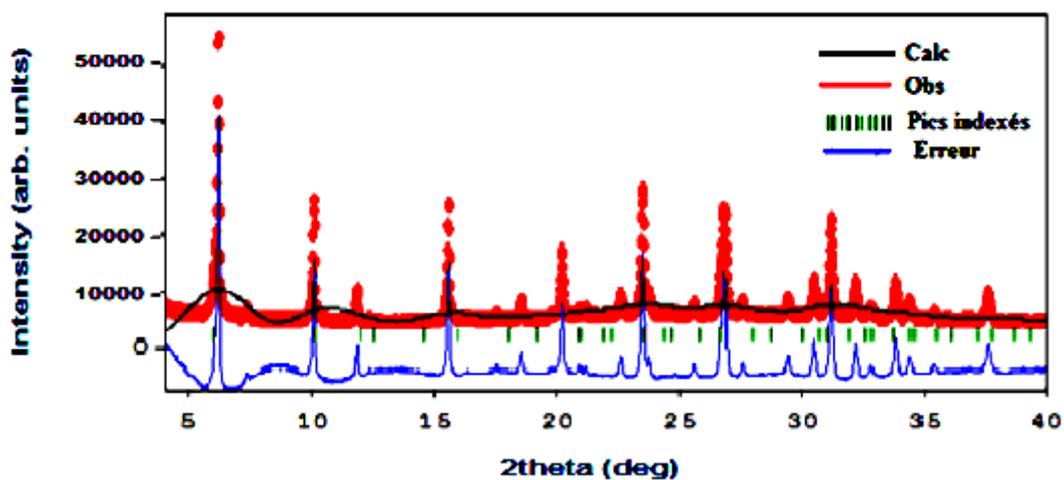


Figure IV.21 : Résultat de l'affinement de profil du diagramme de Cu(55)X.

Chapitre IV

AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGE PAR LES IONS CUIVRE

D'après les résultats tabulés au-dessus (tableau (IV.3) et (IV.4)) et les figures (IV.20) et (IV.21) d'affinement de profil des deux échantillons, les pics caractéristiques de la zéolithe X et celle échangée Cu(55)X sont indexés, confirmant la réussite de notre affinement de profil de NaX et Cu(55)X [5]. De plus, d'après les deux diagrammes obtenus après affinement, il est très remarquable que l'erreur d'affinement et la différence (en couleur bleu) entre les deux diagrammes obtenus (NaX et Cu(55)X) et calculés est très minime, donc on peut dire que notre affinement est dans les normes.

IV.8. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons utilisé le logiciel FULLPROF pour affiner le profil des diagrammes de diffraction des zéolithes NaX de référence et celle modifiée Cu(55)X.

Le protocole d'affinement de profil des diagrammes de RX est effectué en suivant la méthode de « le Bail » en utilisant le programme FULLPROF.

Les facteurs de reliabilité obtenus de nos différents affinements prouvent le bon ajustement des profils calculés.

L'affinement est satisfaisant pour les solides NaX et Cu(55)X. L'indexation des mailles élémentaires est fiable et très réussite vu que tous les pics caractéristiques des zéolithes sont indexés.

L'échange ionique n'affecte pas la structure de nos zéolithes car les paramètres de maille de la zéolithe modifiée Cu(55)X est proche de celle de la NaX.

Chapitre IV

AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGE PAR LES IONS CUIVRE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Yu.I.Smolin, Yu.F.Shepelev, A.E.Lapshin; E.A.Vasil'eva, Structure of selenium and tellurium clusters in cavities of NaX zeolite (2000)
- [2] P. Michael M. J. Treacy, Princeton, NJ John B. Higgins, Bad Dog Ridge, Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites Editors :, Fourth Rev, International Zeolite Associatio, Paris, 2001.
- [3] Z. Zhao, R. Yu, R. Zhao, C. Shi, H. Gies, F.S. Xiao, D. De Vos, T. Yokoi, X. Bao, U. Kolb, M. Feyen, R. McGuire, S. Maurer, A. Moini, U. Müller, W. Zhang, Cu-exchanged Al-rich SSZ-13 zeolite from organotemplate-free synthesis as NH₃-SCR catalyst: Effects of Na⁺ ions on the activity and hydrothermal stability, Appl. Catal. B Environ. 217 (2017) 421–428. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.013>.
- [4] Yu.F.Shepelev, N.I.Kozlova, Yu.I.Smolin, I.K.Butikova. Ion exchange of Na for Nd in hydratedzeolite NaX. (1979).
- [5] Yu.F.Shepelev, I.K.Butikova, Yu.I.Smolin. Crystal structures of the partially K-, Rb-, and Cs-exchangedforms of NaX zeolite in both the hydrated and the dehydrated (400°C) (1991).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons effectué un échange cationique de la zéolithe X par le cuivre (Cu^{2+}) au sein du laboratoire pédagogique du département Génie des Procédés de la faculté FST. Une fois échangées, les zéolithes obtenues ont été caractérisé par différentes techniques d'analyses : la DRX, BET, MEB et ATD/ATG.

La diffraction de rayons X est une méthode très puissante pour l'investigation des solides cristallins. En utilisant cette technique, on peut obtenir des informations structurales et microstructurales. La détermination structurale des monocristaux, à partir de données des rayons X reste la méthode la plus aisée et la plus efficace à mettre en œuvre pour caractériser les propriétés structurales des solides cristallins.

Les diagrammes de DRX collectés expérimentaux, avant le traitement des données, des différents matériaux étudiés prouvent que ces zéolithes sont des solides cristallins. Nous nous sommes intéressés à l'affinement de profil des zéolithes NaX et celle échangée Cu(55)X. L'affinement est réalisé à l'aide du logiciel FULLPROF.

Une exploitation des diagrammes de diffraction des solides zéolithiques a permis de déterminer la maille élémentaire (réaliser l'indexation des diagrammes) des différentes zéolithes étudiées. L'affinement de profile des diagrammes a aboutit à une maille cubique à face centré, avec les paramètres linéaire de 24,91578Å, 24,8963Å et 24,8690 pour NaX, Cu(55)X respectivement.

Le groupe d'espace des solides zéolithiques est **Fd-3m**. Nos résultats concordent avec la littérature. Les paramètres de maille affinés des échantillons zéolithiques sont compatibles avec la symétrie Fd-3m. L'affinement de profil réalisé dans ce mémoire est satisfaisant pour les zéolithes NaX et Cu(55)X. L'indexation des mailles élémentaires est fiable et très réussie vu que tous les pics caractéristiques de la NaX et la zéolithe échangée sont indexés. L'affinement est bien fiable car les facteurs de reliabilité obtenus sont minimes.