



N° d'ordre : M2/GC/2022

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie Chimique

Thème

**PROCEDES DE DETERMINATION DES PROPRIETES STRUCTURALES
DES ZEOLITHES X MODIFIEES, CARACTERISATION ET SIMULATION**

Présenté par :

M^r GOUMIDI Belkacem

M^{lle} NACERI Assala

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

Président :	H. DIB-MERAD	MCB	Université de Mostaganem
Examineur :	A. KHEDIME	MAA	Université de Mostaganem
Rapporteur :	S. BENDENIA	Professeur	Université de Mostaganem

Remerciements

En premier lieu, Nous tenons à remercier le DIEU le tout puissant pour nous avoir donné : le courage, la patience et la bonne santé afin de mener ce projet à terme.

Un grand merci tout particulier à madame **Souhila BENDENIA**, Professeur à l'Université de Mostaganem, qui a accepté de nous encadrer. Nous la remercierons, aussi, pour sa gentillesse, ses conseils, ses encouragements, ses remarques et surtout son aide précieuse.

Nous tenons à exprimer toute nos reconnaissances à Madame **Hanaa MERAD DIB**, Maître de conférences B à l'Université de Mostaganem, d'avoir accepté de présider le jury, c'est un grand honneur pour nous.

Nos vifs remerciements vont, également, à Monsieur **Amine KHEDIME**, Maître Assistant A (M.A.A.) à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté d'examiner ce travail et pour sa disponibilité.

Nous adressons nos sincères remerciements à toutes personnes ayant contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de ce travail trouvent ici le témoignage de notre profond respect.

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

Mes très chers parents,

Mes sœurs,

Toute ma famille

Et à Mes amis (es)

A toutes personnes ayant contribué à la réalisation de ce mémoire

Mr Belkacem GOUMIDI

Dédicace

Je dédie ce mémoire particulièrement,

*Aux personnes qui ont partagé avec moi cette année en toutes
ses couleurs:*

*Mon symbole de patience, d'amour et de tendresse Ma très
chère mère.*

*Aussi mon très cher père, cette flamme de sacrifice et
d'honnêteté que je remercie pour tout ce qu'il ma donné.*

*Mon cher époux, celui qui a cru en moi et qui m'a soutenu
dans les moments les plus difficiles.*

Mes sœurs, ma source de joie qui m'ont toujours encouragé.

*Je le dédie Également A mes grands parents, mes beaux
parents, ma chère tante. A toute ma famille et mes amis (es).*

*À tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation
de ce travail.*

NACERI ASSALA

Table des matières

	PAGES
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : CONSIDERATIONS GENERALES	
I.1. INTRODUCTION	4
I.2. LES ZEOLITHES	4
I.2.1. Introduction	4
I.2.2. Généralités	4
I.2.3. Définition et structure des zéolithes	5
I.2.4. Classification	6
I.3. LES ZEOLITHES X	6
I.3.1. Généralités	6
I.3.2. Composition chimique	7
I.3.3. Structure de la charpente	7
I.4. APPLICATIONS INDUSTRIELLES	8
I.4.1. Adsorption	8
I.4.2. Catalyse	9
I.4.3. L'échange ionique	9
I.5. METHODES DE CARACTERISATIONS	9
I.5.1. Diffraction des rayons x « DRX »	9
I.5.2. Etude texturale par adsorption BET	10
I.5.3. Caractérisation morphologique MEB	10
I.5.4. Caractérisation ATD ET ATG	10
I.5.4.1 Analyse thermique thermogravimétrique (ATG)	10
I.5.4.2 Analyse thermique différentielle (ATD)	10
I.6. CONCLUSION	11
BIBLIOGRAPHIE	12
CHAPITRE II : MODIFICATION ET CARACTERISATION DE ZEOLITHES ECHANGEES PAR Cu²⁺	
II.1. INTRODUCTION	14
II.2. ECHANGE IONIQUE	14
II.3. CARACTERISATIONS	15
II.3.1. Caractérisation structurale par D.R.X.	15
II.3.2. Etude texturale par adsorption d'azote	16
II.3.3. Caractérisation morphologique	17

II.3.4. Caractérisation par ATD et ATG	18
II.4. CONCLUSION	21
BIBLIOGRAPHIE	22

CHAPITRE III : MODELISATION DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES POUDRES

III.1. INTRODUCTION	23
III.2. LES PARAMETRES IDENTIFIANT LE DIAGRAMME DE RX	23
III.2.1. Paramètres de maille	24
III.2.2. Le groupe d'espace	24
III.3. ORIGINE DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RX	25
III.3.1. L'intensité intégrée	25
III.3.2. Le fond continu	25
III.3.3. Le profil des raies	25
III.3.4. Largeur à mi-hauteur (<i>FWHM</i>)	25
III.4. ORIGINE DES PROFILS DE RAIE	26
III.4.1. Fonction instrumentale $g(x)$	26
III.4.2. Fonction intrinsèque ou vrai $f(x)$	26
III.5. FACTEURS INFLUANT SUR L'INTENSITÉ DIFFRACTÉE	27
III.5.1. Facteur de Lorentz	27
III.5.2. Facteur de polarisation	27
III.5.3. Facteur de multiplicité	27
III.5.4. Facteur de température	27
III.5.5. L'extinction	27
III.5.5.1. Extinction primaire	27
III.5.5.2. Extinction secondaire	28
III.6. MODÉLISATION DES PROFILS DE RAIES	28
III.6.1. Les facteurs nécessaires pour la modélisation du profil des raies	28
III.6.2. La modélisation des paramètres	28
III.6.2.1. La modélisation du fond continu	28
III.6.2.2. L'asymétrie des pics de diffraction	29
III.6.2.3. La correction de L'orientation préférentielle	29
III.7. FONCTIONS GENERALES UTILISEES POUR MODELISER LES PROFILS	29
III.7.1. Pseudo Voigt	30
III.8. AFFINEMENT STRUCTURAL DE TYPE <i>profile matching mode</i>	31
III.8.1. Principe des méthodes d'affinement	31

III.8.2. Les objectifs d'un affinement	31
III.8.3. Facteur de reliabilité d'un affinement	31
III.9. CONCLUSION	33
BIBLIOGRAPHIE	34

CHAPITRE IV : AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGEE PAR LE CUIVRE

IV.1. INTRODUCTION	35
IV.2. PRESENTATION DU FICHIER DE DONNEES POUR LA SIMULATION	35
IV.3. PROTOCOLE D’AFFINEMENT AVEC LE LOGICIEL FULLPROF	35
IV.3.1. Création de fichier de travail	35
IV.3.2. General	36
IV.3.3. Patterns	36
a. Data file/Peak shape	38
b. Background type	40
c. Excluded Regions	41
IV.3.4. Phases	42
a. contribution to patterns	43
b. Symmetry	44
IV.3.5. Refinement	45
a. Profile	46
b. Instrumental	47
IV.4. Enregistrement du programme	48
IV.5. Lancement du premier calcul	48
IV.6. AMELIORATION DE L’AJUSTEMENT	50
IV.7. RÉSULTATS D’AFFINEMENT DES DIFFRACTOGRAMMES DES SOLIDES	51
IV.7.1. Les paramètres de maille	51
IV.7.2. Les intensités indexées	54
IV.8. CONCLUSION	57
BIBLIOGRAPHIE	59
CONCLUSION GENERALE	60

RESUME

ملخص

احتل الزيوليت (وتسمى أيضًا المناخل الجزيئية) مكانة رئيسية في حياتنا اليومية. هذه المواد الصلبة المتناهية الصغر المتبلورة لها تطبيقات مختلفة ومتنوعة مثل الحفز والتبادل الأيوني. . الهدف من عملنا هو تطوير التبادل الأيوني للزيوليت مع النحاس الموجب ثنائي التكافؤ. بمجرد التبادل ، خضعت هذه المواد لسلسلة من التحليلات (RX ، BET ، MEB ، ATD / ATG) لتحديد خصائصها الهيكلية والتركيبية. 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 في هذا العمل ، نحن مهتمون بتحسين بنية زيوليت NaX وتلك التي يتم تبادلها بالنحاس. تم تحسين الهيكل باستخدام برنامج FULLPROF.

Résumé

Les zéolithes (appelées aussi tamis moléculaires) ont conquis une position clé dans notre vie quotidienne. Ces solides microporeux cristallisés ont des applications diverses et variées tel que la catalyse et l'échange ionique.

L'objectif de notre travail est d'élaborer un échange ionique des zéolithes avec un cation bivalent le cuivre. Une fois échangés, ces matériaux ont subi une série d'analyses (RX, BET, MEB, ATD/ATG) pour déterminer leurs propriétés structurales et texturales.

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.

RESUME

Abstract

Zeolites (also called molecular sieves) have conquered a key position in our daily life. These microporous crystallized solids have several applications such as catalysis and ionic exchange.

The objective of our work is to elaborate an ionic exchange of zeolites with a bivalent cation copper. Once exchanged, these materials were analyzed in a series of techniques (XRD, BET, SEM, DTA/GTA) to determine their structural and textural properties.

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 celles échangées par un cation divalent le cuivre. Une fois échangées, les zéolithes obtenues ont 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.

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 de rayons X 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 :

CONSIDERATIONS GENERALES

CHAPITRE I : CONSIDERATIONS GENERALES

I.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons présenter la partie bibliographique sur les zéolithes. Ces matériaux sont des aluminosilicates poreux cristallins ayant des propriétés physico-chimiques intrinsèques. Ces zéolithes connaissent un succès fulgurant en industrie chimique et dans divers domaines tel que l'échange ionique, adsorption, séparation, catalyse... etc.

Nous allons aussi développer toutes notions sur le matériau choisis pour cette étude : les zéolithes X. Les zéolithes X ont un grand intérêt industriel, en plein développement.

I.2. LES ZEOLITHES

I.2.1. Introduction

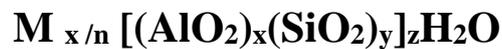
L'histoire des zéolithes débute en 1756 lorsque le baron Cronstedt, minéralogiste suédois, découvre la stilbite [1]. Il s'agit d'une nouvelle famille de minéraux, les aluminosilicates hydratés, qu'il nommera zéolithes, du grec zeô bouillir et lithos pierre. Les zéolithes étant présentes en très petite quantité sur Terre, de nombreux travaux de synthèse ont été entrepris. De nos jours, il existe un peu plus de 170 structures zéolithiques répertoriées, seulement 130 peuvent être synthétisées (plus de quatre millions de tonnes sont produites par an) et 40 seulement sont d'origine naturelle. Les ouvrages de Breck [2], Rabo [3], Jacobs [4], Guisnet et Gilson [5] ainsi que de nombreux articles regroupés dans des actes de congrès internationaux sur les zéolithes [6-8] décrivent les structures des zéolithes, leurs caractéristiques physico-chimiques et leurs propriétés en adsorption ou en catalyse.

I.2.2. Généralités

Les zéolithes sont des solides cristallins, d'origine naturelle ou synthétique dont le diamètre des pores est inférieur à 20 Å. Elles furent découvertes à l'état naturel par le minéralogiste suédois Cronstedt en 1756 [9]. Il remarqua que ce type de minéraux présentait la particularité de dégager d'importantes quantités de vapeur d'eau sous l'effet du chauffage, donnant l'impression d'être en ébullition. Il leur donna un nom formé en accolant deux racines grecques (zéo : bout et lithos : pierre) qui signifie « pierre qui bout ». Les zéolithes sont caractérisées par une structure comportant : une charpente tridimensionnelle résultant de l'enchaînement des tétraèdres AlO_4 et SiO_4 où chaque oxygène est commun à deux

CHAPITRE I : CONSIDERATIONS GENERALES

tétraèdres. La présence des tétraèdres AlO_4^- induit une charge négative dans la structure qui est compensée par des cations appelés cations de compensation [10]. Généralement, ce sont des cations de métaux alcalins (Na^+ , K^+ ...) ou alcalino-terreux (Ca^{2+} , Mg^{2+} ...). Des canaux et cavités de dimensions de l'ordre de celles des molécules usuelles, pouvant contenir des cations de compensation éventuels, de l'eau et diverses molécules. Les canaux ont une porosité variable de 0,4 à 1,4 nanomètres selon le type de zéolithe [11]. Ces dimensions les rangent dans la catégorie des solides microporeux. Cette microporosité ordonnée et régulière doit être ouverte et la charpente doit être suffisamment stable pour permettre le transfert de matières entre le milieu interne des cristaux (canaux et cavités) et le milieu extérieur. Ces matériaux font partie de la famille des aluminosilicates cristallins de formule chimique générale se rapportant à une maille élémentaire suivante :



Où :

M : cation de compensation de valence n ;

x : nombre d'atomes d'aluminium ;

y : nombre d'atomes de silicium ;

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

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

z : représente le nombre de molécules d'eau.

I.2.3. Définition et structure de la zéolithe

La charpente aluminosilicate est constituée par une association de tétraèdres AlO_4^- et SiO_4 . Les charges négatives de la charpente dues à la substitution du silicium tétravalent par l'aluminium trivalent sont compensées par des cations alcalins ou alcalinoterreux échangeables, ces cations dits de compensation sont placés au voisinage de tétraèdres porteurs de charge négative et ne participant pas à la structure cristalline, ils peuvent être facilement échangeables. De plus les molécules d'eau peuvent être extraites de manière réversible et continue par traitement thermique.

CHAPITRE I : CONSIDERATIONS GENERALES

Il convient de noter également que le terme "zéolithe" n'est plus 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, B, Fe) [12,13] ou tétravalents (Ge, Ti) [14,15].

Les zéolithes naturelles sont rares et sont généralement contaminées à divers degrés par d'autres minéraux métalliques, du quartz ou d'autres zéolithes. Elles ont des compositions et des propriétés variables selon l'origine du minerai [16]. Pour cette raison, les zéolithes naturelles sont exclues de beaucoup d'applications industrielles, l'uniformité et la pureté sont essentielles. Les zéolithes synthétiques présentent l'avantage d'être très pures et de structure uniforme. Ces paramètres sont extrêmement importants pour certaines applications telles que les utilisations catalytiques dans l'industrie pétrolière.

I.2.4. Classification

L'ensemble des zéolithes connues ont été classées par Meier [17] à partir de l'existence d'unités secondaires de construction appelées « Secondary Building Units », les unités primaires de construction étant bien sûr les tétraèdres TO_4 .

I.3. LES ZEOLITHES X

I.3.1. Généralités

La zéolithe X d'origine synthétique [18] cristallise dans le système cubique. Sa structure est essentiellement formée d'une charpente aluminosilicate anionique rigide, neutralisée soit par des cations alcalins ou alcalino-terreux, soit par des protons, qui se logent en surface. Elle appartient à la classification de Meier [12]. Elle est très ouverte et possède un système tridimensionnel de canaux avec des ouvertures constituées de cycles à douze tétraèdres de 7,4 Å [19].

La structure de la zéolithe de type X est basée sur la même cage élémentaire que celle des zéolithes A et Y. La cage sodalite (cuboctaèdre) constituée de polyèdres à faces hexagonales et carrées. Chaque point du cristal représente un atome Si ou Al et chaque liaison représente la présence d'un atome d'oxygène. L'ouverture est plus grande que dans le cas des zéolithes de type A, offrant ainsi une possibilité d'adsorption de molécules plus larges. La différence entre les zéolithes X et Y réside dans la valeur du rapport Si/Al. Ce rapport est de 1 à 1,5 pour les zéolithes de type X et de 1,5 à 3 pour le type Y [20].

CHAPITRE I : CONSIDERATIONS GENERALES

I.3.2. Composition chimique

Le réseau cristallographique des zéolithes NaX est constitué de mailles, chaque maille élémentaire contient 192 tétraèdres.

La composition chimique se rapportant à une maille élémentaire de la zéolithe X est donnée par la formule générale :



Où :

M : est le cation de compensation de valence n ;

x : est le nombre d'atomes d'aluminium par unité de maille ;

y : est le nombre des molécules d'eau d'hydratation.

La zéolithe de type X est plus riche en aluminium que la faujasite naturelle. Le nombre d'ions d'aluminium par maille élémentaire varie de 77 à 96 pour la zéolithe X dont le rapport Si/Al est le rapport du nombre d'atomes de silicium au nombre d'atomes d'aluminium, il varie entre 1 et 1,5. Parmi les zéolithes de type X, il existe également la zéolithe 10X ou CaX, qui n'est autre que la forme échangée au calcium de la zéolithe X. Dans ce cas, deux ions sodium (monovalents) sont substitués par un seul cation calcium (bivalent). La dénomination commerciale 10X est liée au diamètre intérieur de la cavité (10 Å).

I.3.3. Structure de la zéolithe

La charpente est constituée d'octaèdres tronqués comportant huit faces hexagonales et six faces carrées dont les sommets sont occupés par les ions Al et Si. Ces unités sodalites renfermant chacune 24 tétraèdres, sont reliées entre elles par des doubles anneaux hexagonaux. Chaque motif sodalite délimite une cavité interne appelée cage β . L'arrangement des unités sodalites délimite, à son tour, un autre type de cavités appelées supercages où cage α qui sont de grandes cavités polyédriques à 26 faces reliées les unes aux autres par un contour gauche à 12 côtés (figure I.1). Les motifs sodalites sont connectés aux supercages par l'intermédiaire d'anneaux hexagonaux.

Les dimensions des divers polyèdres et des ouvertures permettant d'y accéder sont les suivantes:

CHAPITRE I : CONSIDERATIONS GENERALES

- unité sodalite: 5 à 6 Å;
- polyèdre à 26 faces: 13 Å;
- anneau hexagonal: 2.5 à 2.6 Å;
- contour à 12 côtés: 8 à 10 Å.

Le réseau microporeux, ainsi formé, s'étend selon les trois directions de l'espace, générant une structure de type diamant (groupe d'espace Fd-3m, paramètre de maille a variant entre 25,02 et 24,86 Å).

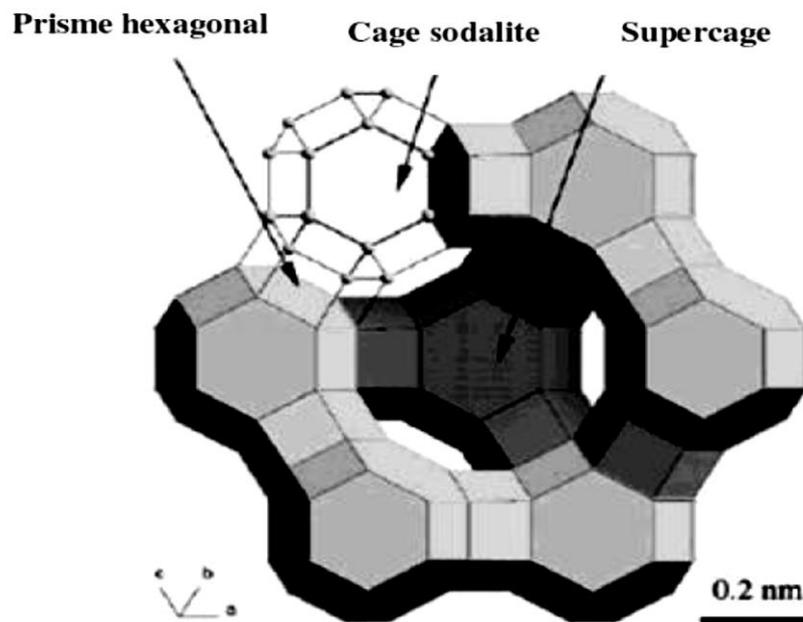


Figure I.1: La structure de la zéolithe NaX.

I.4. APPLICATIONS INDUSTRIELLES

Deux siècles et demi après leur découverte par le Baron Cronstedt, les zéolithes connaissent aujourd'hui un succès fulgurant en industrie chimique et dans divers applications : échange ionique, adsorption, séparation, catalyse... etc.

I.4.1. Adsorption

Les zéolithes en tant que solides poreux possèdent des propriétés d'adsorption spécifiques. La diversité de structure et de composition chimique permet la construction de

CHAPITRE I : CONSIDERATIONS GENERALES

matériaux présentant des propriétés d'adsorption très sélective vis-à-vis d'un composé précis, ce qui fait que le matériau pourra être utilisé dans l'adsorption des gaz ou des liquides (séparation ou purification) par exemple la séparation de l'oxygène et l'azote, ou comme desséchant (adsorption d'un liquide). Elles sont aussi utilisées dans l'environnement pour le piégeage des gaz toxiques ou à effets de serre tels que le dioxyde de carbone et les composés organiques volatils.

I.4.2. Catalyse

La grande application des zéolithes est leur utilisation en catalyse. Due à leur grande surface interne permet de remplacer un catalyseur synthétisé sous forme de poudre. L'adsorption de molécules sur la surface interne de la zéolithe modifie les propriétés de cette molécule, la rendant parfois plus réactive. Les zéolithes échangées avec des protons sont des catalyseurs acides particulièrement efficaces. Les catalyseurs zéolithiques présentent, en plus d'une activité catalytique importante, une forte sélectivité en raison de l'existence d'une sélectivité d'adsorption. Elles sont utilisées principalement dans l'industrie pétrochimique.

I.4.3. L'échange ionique

La principale application industrielle des zéolithes est l'échange ionique. Les cations de compensation facilement échangeables présents dans la charpente de la zéolithe lui donnent cette propriété. En effet, plus la zéolithe est riche en aluminium et plus sa capacité d'échange ionique est élevée. Le nombre et la taille des ions échangés ont une grande influence sur la forme et le diamètre des pores de la zéolithe. Ceci a pour conséquences la modification d'autres propriétés telles que celles relatives à l'adsorption et à la catalyse.

I.5. METHODES DE CARACTERISATIONS

Les techniques de caractérisations utilisées dans notre travail pour l'analyse des zéolithes synthétisés sont : la diffraction de rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB), l'étude texturale par l'adsorption d'azote BET et l'analyse thermique (ATD/ATG).

I.5.1. Diffraction des rayons x « DRX »

La technique de diffraction des rayons X, largement utilisée pour l'étude du processus de cristallisation des zéolithes, permet de déterminer rapidement la nature cristallographique

CHAPITRE I : CONSIDERATIONS GENERALES

des solides. Cette technique est rapide, non destructive et nécessite la mise en jeu d'une masse d'échantillon, est utilisée pour identifier les phases présentes dans le solide et déterminer les caractéristiques structurales de celles-ci. Cette technique d'analyse nécessite l'utilisation d'un diffractomètre aux RX.

I.5.2. Etude texturale par adsorption BET

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 s'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.

I.5.3. Caractérisation morphologique MEB

Afin d'observer les cristaux synthétisés et déterminer leurs formes et leurs tailles, les solides sont passés en microscopie électronique à balayage qui est une technique permettant d'observer de petits objets (jusqu'à une dizaine de nanomètres). Son principe repose sur un faisceau d'électrons propulsé par une anode qui balaye la surface de l'échantillon. Ainsi les électrons secondaires et rétrodiffusés sont analysés par un détecteur qui reconstitue l'image. Cette technologie MEB permet d'obtenir une image réfléchis agrandi jusqu'à 100000 fois ou plus de l'échantillon.

I.5.4. Caractérisation ATD ET ATG

I.5.4.1 Analyse thermique thermogravimétrique (ATG)

Cette méthode est basée sur la mesure des pertes de masse au cours du chauffage (élévation de température) d'un échantillon et permet de déterminer les différentes teneurs en eau et en matières organiques des matériaux « bruts de synthèse ».

I.5.4.2 Analyse thermique différentielle (ATD)

Cette analyse consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon à étudier et un corps de référence soumis à la même loi de chauffage. Toute

CHAPITRE I : CONSIDERATIONS GENERALES

transformation cristalline où tout départ de molécules entraîne une différence de température ΔT entre la référence et le produit analysé, ce qui se traduit par l'apparition d'un pic. La transformation est exothermique si $\Delta T > 0$ et endothermique si $\Delta T < 0$.

I.6. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique, qui décrit les notions générales sur les zéolithes, et leurs applications majeures ainsi que les méthodes de caractérisations permettant d'étudier les propriétés des zéolithes de types X en particulier.

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

Les zéolithes X ont un grand intérêt industriel, en plein développement, vu leurs propriétés d'échange ionique. Dans ce travail, et vu l'importance des zéolithes X et leurs forme modifiées, nous nous sommes intéressés à l'affinement de profil des zéolithes NaX et celle échangée par un cation divalent le Cuivre.

CHAPITRE I : CONSIDERATIONS GENERALES

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. Barthomeuf, *La recherche* 114 (1988) 908.
- [2] D.W. Breck, *Zeolite molecular sieves*, Wiley-Interscience, New York, 1974.
- [3] J.A. Rabo, *Zeolite chemistry and catalysis*, ACS Monograph 171, Washington DC, (1976).
- [4] P.A. Jacobs, *Carboniogenic activity for zeolites*, Elsevier, Amsterdam (1977).
- [5] M. Guisnet, J.P. Gilson, *Zeolites for cleaner technologies*, Imperial College Press (2002).
- [6] W.M. Townsend, *Properties and applications of zeolites*, Chemical Society Special Publication 33, London (1980).
- [7] F. Ramôa Ribeiro, A. Rodrigues, L.D. Rollmann, C. Naccache, *Zeolites: science and technology*, NATO ASI Series, E80, The Hague (1984).
- [8] *Zeolite and mesoporous materials at the dawn of 21st century*, Proceed. 13th Intern. Zeol. Conf., Montpellier (2001).
- [9] : A. Cronstedt, *Akad. Handl. Stockholm*, 18 (1756) 120.
- [10] : J.L. Guth, P. Caullet, *J. Chim, Phys* , 83 (1986) 155.
- [11] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, “*Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials*”, Wiley- Interscience (2007).
- [12] S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc*, 104 (1982) 1146.
- [13] R. Aiello, J. Nagy, G. Giordano, A. Katovic, F. Testa, *Comptes rendus de chimie*, 8 (2005) 321.
- [14] J.M. Newsam, M.M.J. Treacy, W.T. Koetsier, R. Gruyter, *Proc. Soc. London*, A 420 (1988) 375.
- [15] T. Frederik, D. Stanislaw, *Group V metal substitution in silicate model zeolites: In search for the active site*, *J. Chemical Physics*, 501, 59–63 (2010).

CHAPITRE I : CONSIDERATIONS GENERALES

- [16] R.L. Hay, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 28 (1986) 35.
- [17] Meier, W. M. *Molecular Sieves*, Soc. Chem. Ind. London, P. 10, (1968).
- [18] S. Kocaoba, Y. Orhan, T. Akyüz, “Kinetics and equilibrium studies of heavy metal Ions removal by use of natural zeolite”, *Desalination*, 1-10, 2014 (2007).
- [19] C. Baerlocher, Meier, L.B. Mc Cusker, D.H. Olson, “Atlas of Zeolite Framework Types”, 6th Edition, Elsevier, Amsterdam (2007).
- [20] D.W. Breck, *Zeolites Molecular Sieves-Structure Chemistry and Use*, John Wiley. Interscience, New York, (1974).
- [21] M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, “Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites”, 5th Revised Edition, (2007).

CHAPITRE II :

MODIFICATION ET CARACTERISATION DE ZEOLITHES X ECHANGEES PAR Cu^{2+}

CHAPITRE II : MODIFICATION ET CARACTERISATION DE ZEOLITHES X ECHANGEES PAR Cu^{2+}

II.1. INTRODUCTION

L'opération de l'échange ionique sur une zéolithe consiste à remplacer tout ou une partie des ions fixés sur la surface de cette zéolithe, par d'autres ions fournis par une source extérieure.

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 et structurales de ces matériaux échangés.

II.2. ECHANGE IONIQUE

La zéolithe X ($\text{Si}/\text{Al}=1,5$) 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 ($\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de concentration 0,02 mol/l et 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 ZEOLITHES X ECHANGEES PAR Cu^{2+}

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 ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$) en utilisant un diffractomètre à rayons X (D8 ADVANCE BRUKER).

Les diffractogrammes de NaX, CuX1, et CuX2 sont présentés dans la figure II.1. Pour l'ensemble des échantillons, les pics de forte et de moyenne d'intensité, caractéristiques de la zéolithe 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 $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$ [2].

CHAPITRE II : MODIFICATION ET CARACTERISATION DE ZEOLITHES X ECHANGEES PAR Cu^{2+}

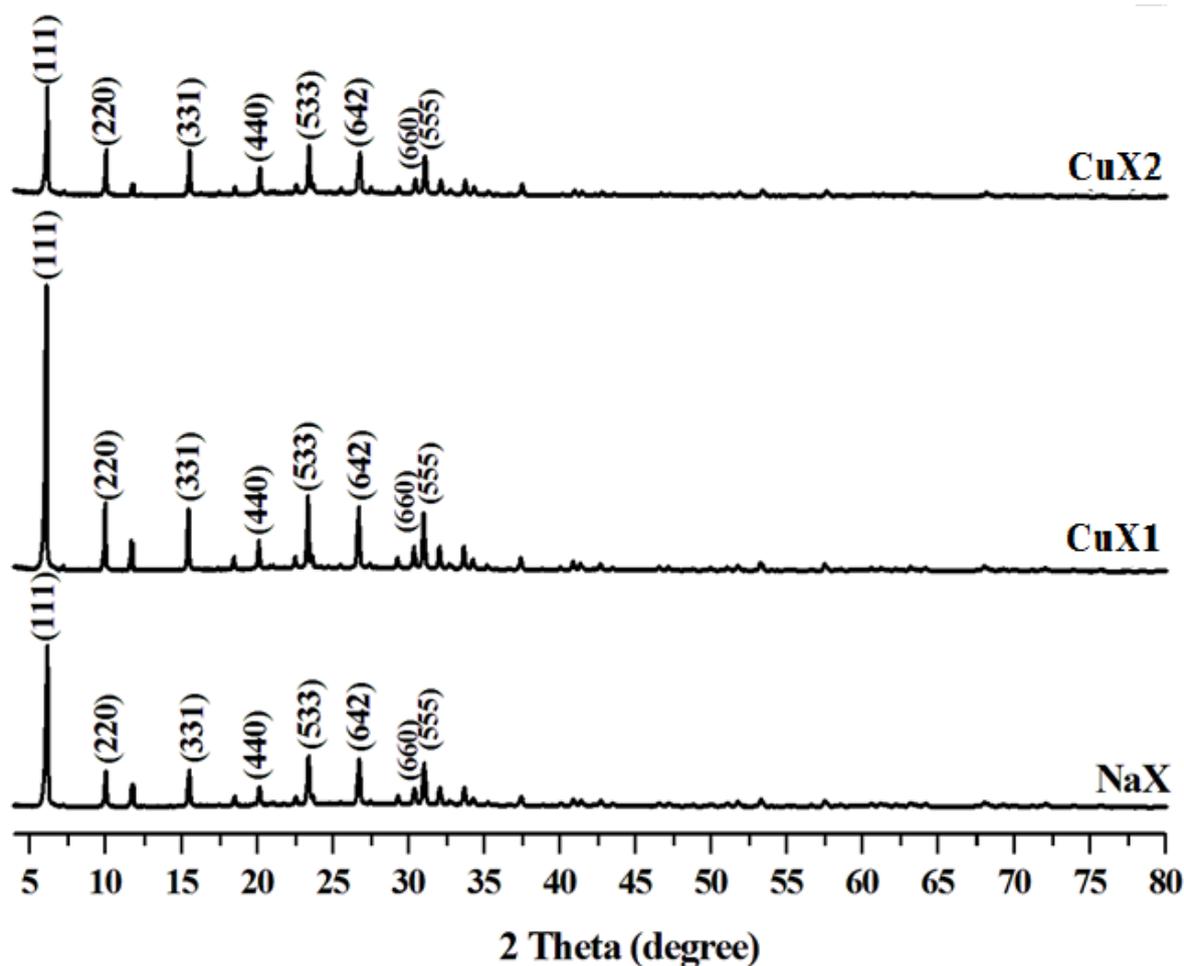


Figure II.1: Diffractogrammes de rayon X de : NaX, CuX1 et CuX2

II.3.2. ETUDE TEXTURALE PAR ADSORPTION D'AZOTE

L'analyse par volumétrie d'adsorption d'azote à 77 K permet d'évaluer la porosité du matériau (taille des pores, surface spécifique et volume poreux). Cette méthode est basée sur l'adsorption et la désorption de quantités bien définies de gaz inertes (N_2 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 [3]. Dans cette étude, l'aire de surface spécifique est

CHAPITRE II : MODIFICATION ET CARACTERISATION DE ZEOLITHES X ECHANGEES PAR Cu^{2+}

calculée en utilisant la méthode BET dans la gamme de pression relative de $0 < P/P_0 < 0,1$ [4]. En général, la méthode du t-plot est une technique bien connue qui permet de déterminer les volumes micro- et/ou mésoporeux [5]. 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 N_2 absorbé 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, CuX1 et CuX2.

Les paramètres texturaux des zéolithes NaX et échangées sont résumés dans le tableau II.1. La surface spécifique diminue avec le taux d'échange. Elle passe de 367,04 à 243,93 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ pour NaX et CuX2, 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 [6]. Par conséquent, le taux d'échange a un impact substantiel sur le volume des micropores des zéolithes échangées au cuivre.

Tableau II.1: Propriétés texturales de la zéolithe X et ses formes modifiées.

Zéolithes	S_{BET} (m^2/g)	Surface externe (m^2/g)	V_{T} (cm^3/g)	$V_{\text{micropores}}$ (cm^3/g)
NaX	367,04	7,86	0,198	0,250
CuX1	413,96	117,79	0,213	0,182
CuX2	246,93	63,77	0,239	0,100

II.3.3. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE

La caractérisation de la morphologie des différents solides zéolithiques a été faite à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type JEOL, JSM-6360, Japon équipé d'un filament en tungstène. Les clichés relatifs à la NaX, CuX1 et CuX2 sont représentés sur les figures II.2 a, b et c. Ces clichés montrent que l'échange ionique n'affecte pas les propriétés morphologiques des cristallites zéolithiques.

Quelque soit l'échantillon, nous avons affaire à des cristallites de type bipyramide à base carrée, de forme régulière dont la taille varie entre 1-2 μm [7].

CHAPITRE II : MODIFICATION ET CARACTERISATION DE ZEOLITHES X ECHANGEES PAR Cu^{2+}

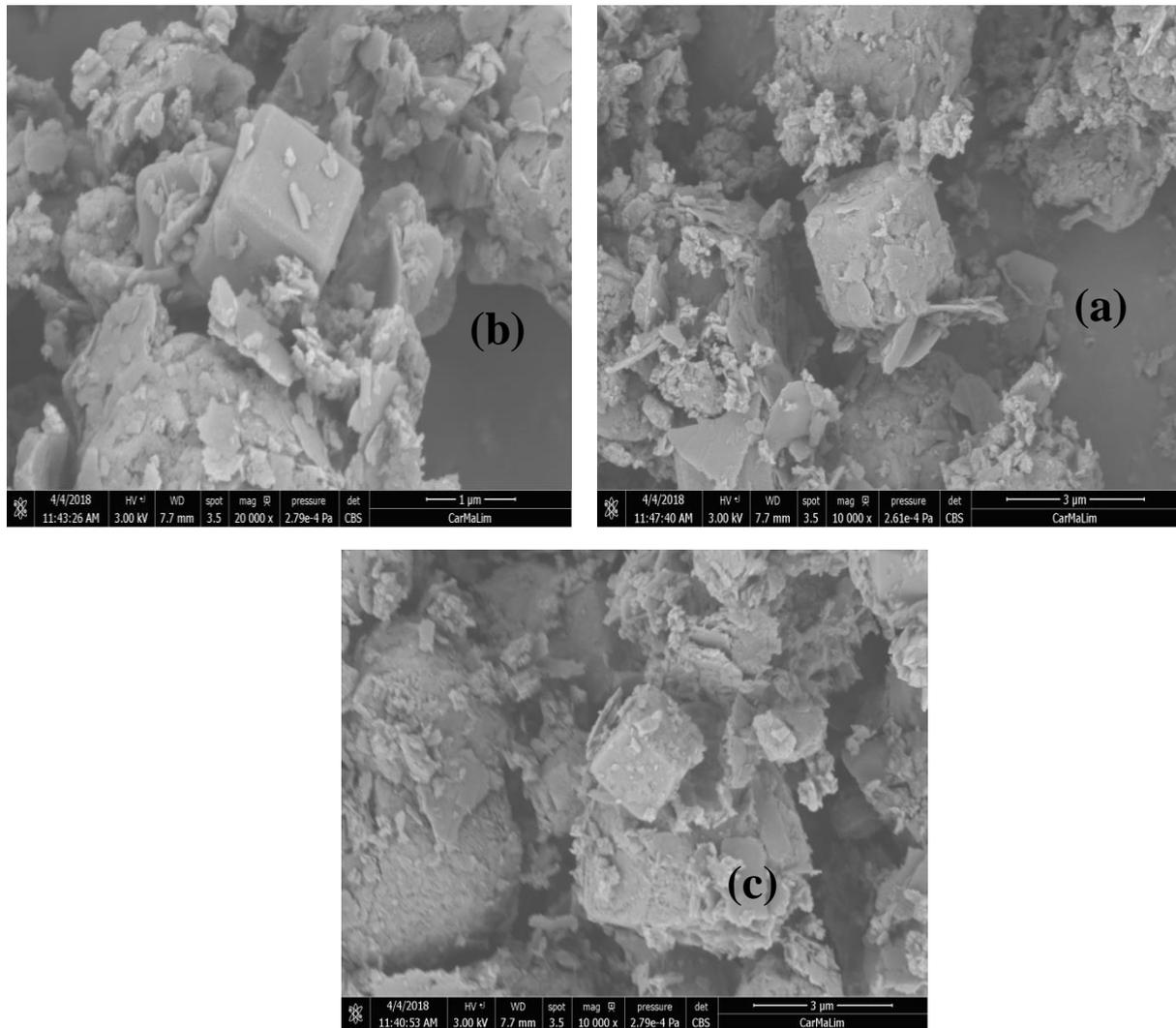


Figure II.2: Clichés MEB de : (a) NaX, (b) CuX1 et (c) CuX2.

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, CuX1, CuX2. Les courbes ATD-ATG sont présentées sur les figures II.3 (a-c).

CHAPITRE II : MODIFICATION ET CARACTERISATION DE ZEOLITHES X ECHANGEES PAR Cu^{2+}

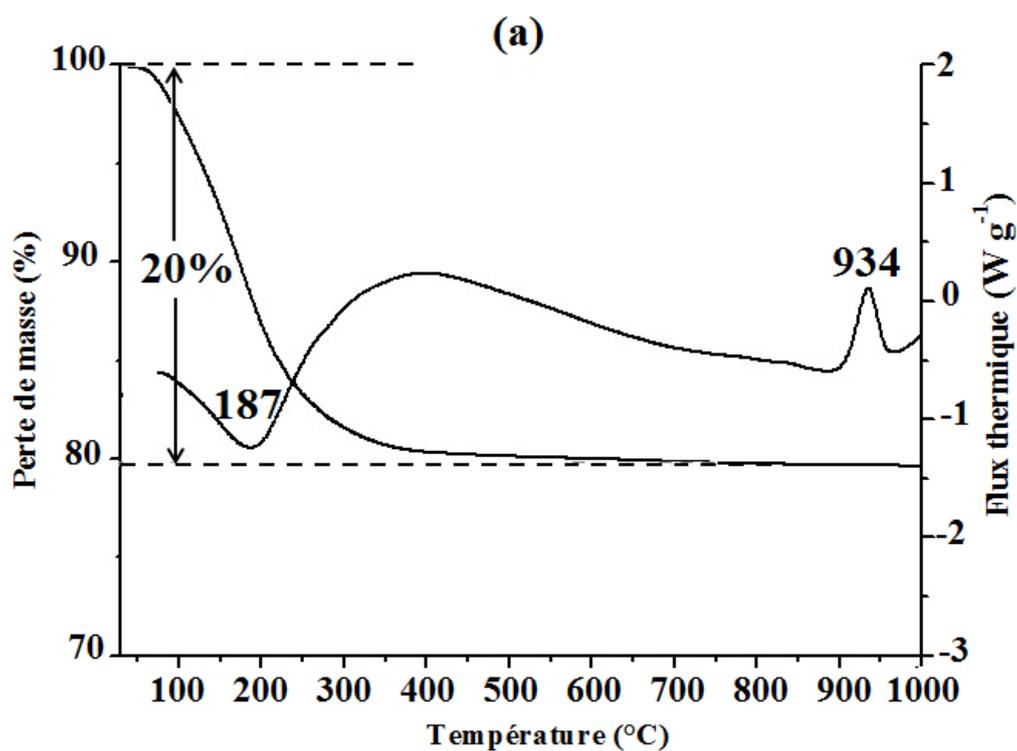


Figure II.3 -a: Courbes ATD/ATG de NaX

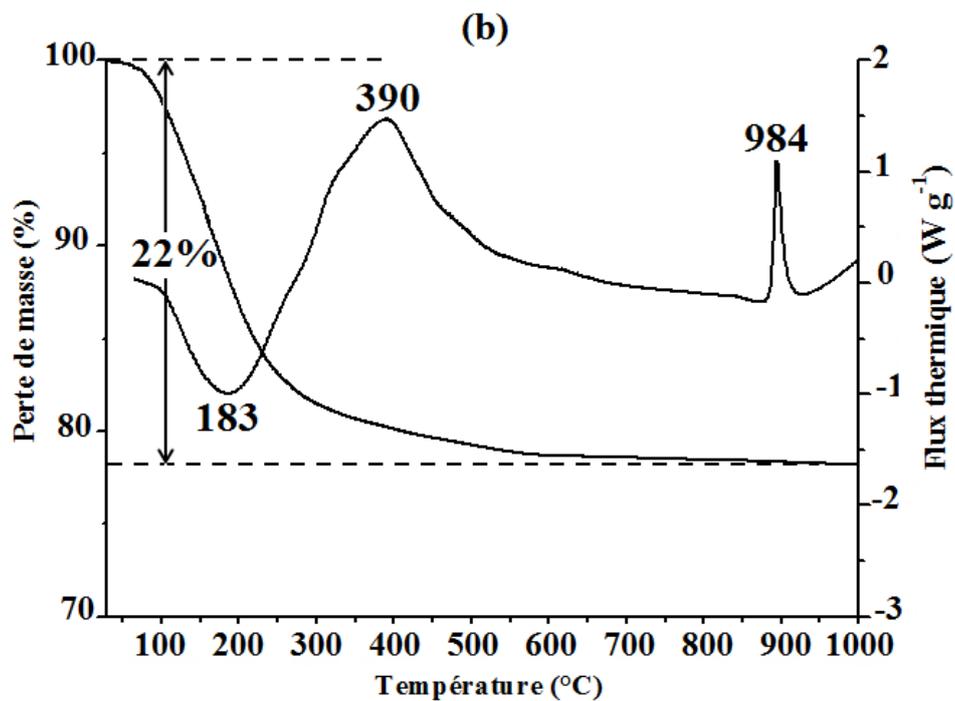


Figure II. 3-b: Courbes ATD/ATG de CuX1

CHAPITRE II : MODIFICATION ET CARACTERISATION DE ZEOLITHES X ECHANGEES PAR Cu²⁺

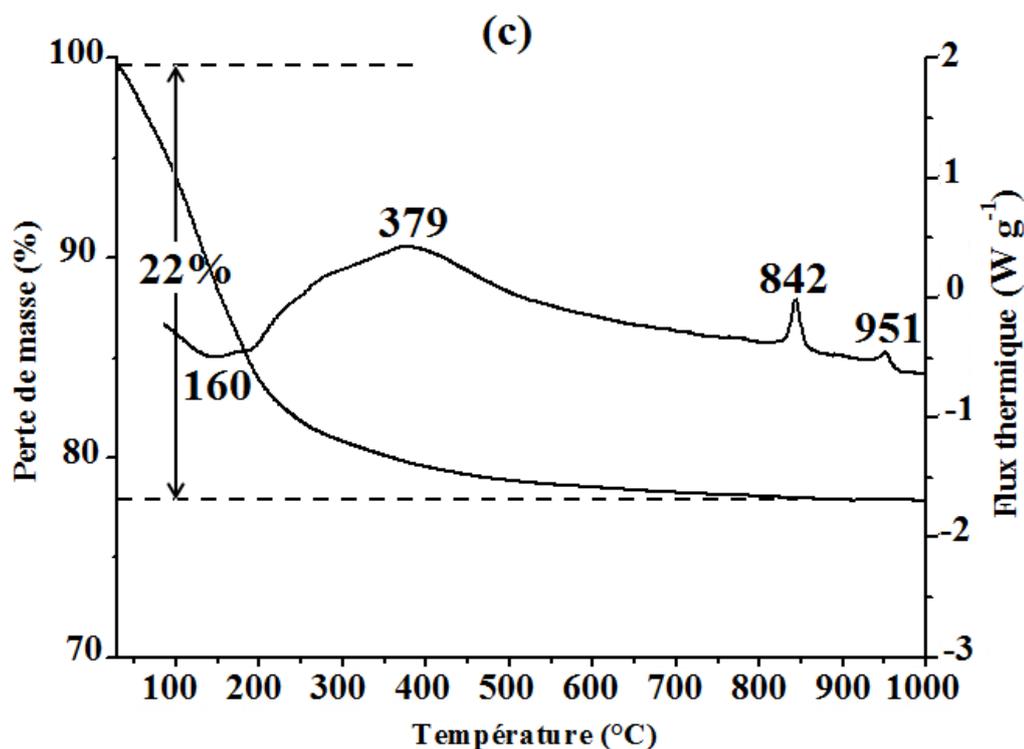
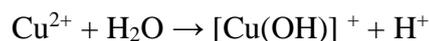


Figure II. 3-c: Courbes ATD/ATG de CuX2

Les courbes ATD pour les zéolites NaX, CuX1 et CuX2 montrent un pic endothermique à 100°C qui s'étend jusqu'à 200°C. Ce pic est dû à la perte d'eau zéolitique liée physiquement. Ce résultat est en accord avec les travaux réalisés par Bendenia et al. [8]. Cette apparition est due à l'élimination de l'eau pré-adsorbée.

Pour tous les échantillons, deux pics exothermiques sont observés. Le premier pic se situe entre 372 et 408 °C, probablement dû à l'hydrolyse de l'eau par les cations Cu²⁺ introduits pendant le processus d'échange et à la formation de [Cu(OH)]⁺ selon la réaction suivante:



Le second pic exothermique situé entre 934 et 795 °C correspond 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.

CHAPITRE II : MODIFICATION ET CARACTERISATION DE ZEOLITHES X ECHANGEES PAR Cu^{2+}

Le dernier pic exothermique pour CuX2 est probablement dû à l'amorphisation de ces échantillons. 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).

Une comparaison entre les ATD des différentes zéolithes montre un déplacement du premier pic endothermique. Ce déplacement de température peut être justifié par l'insertion des cations Cu^{2+} . De plus, les deux derniers pics exothermiques se sont également déplacés, ce qui est probablement attribué à la résistance de la structure lors de l'introduction du cuivre. A titre d'illustration, l'effondrement de la structure se produit à 894°C pour CuX1.

D'après les courbes thermogravimétriques des échantillons NaX, CuX1 et CuX2, sur la température explorée, une perte totale de masse est comprise entre 20 et 23%. Ceci est principalement dû à l'élimination des molécules d'eau occluses dans la structure zéolitique.

II.4. CONCLUSION

Le but essentiel de cette étude consistait en l'évaluation et comparaison des propriétés structurales et texturales de NaX, CuX1 et CuX2. 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 X persistent après la réaction d'échange. L'adsorption d'azote par les zéolithes modifiées 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. L'effondrement de la structure se produit à des températures élevées (autour de 800°C) d'après l'analyse thermodifférentielle et la perte de masse totale est comprise entre 20 et 23%,

CHAPITRE II : MODIFICATION ET CARACTERISATION DE ZEOLITHES X ECHANGEES PAR Cu²⁺

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. Bernas, *Anal. Chem.*, 40, 1682 (1968).
- [2] A. Khelifa, L. Bencheida, Z. benmaamar, Z. Derriche, *Ann. Chim. Sci. Mater.*, 31, 11 (2006).
- [3] 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.* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [4] R. Van Hardeveld, F. Hartog, *The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals*, *Surf. Sci.* 15 (1969) 189–230. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(69\)90148-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(69)90148-4).
- [5] 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*. 30 (2014) 13266–13274. <https://doi.org/10.1021/la5026679>.
- [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.* 111 (2008) 80–88. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.07.006>.
- [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.* 59 (2003) 133–146. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00305-6](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00305-6).
- [8] 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.* 159 (2012) 111–118. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.04.026>.
- [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.* 69 (2012) 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2012.04.001>.
- [10] B.X. Gu, L.M. Wang, R.C. Ewing, *Effect of amorphization on the Cs ion exchange and retention capacity of zeolite-NaY*, *J. Nucl. Mater.* 278 (2000) 64–72. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(99\)00224-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00224-X).

CHAPITRE III :

MODELISATION DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES POUDRES

CHAPITRE III : MODELISATION DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES POUDRES

III.1. INTRODUCTION

Les techniques de diffraction de rayons X sont très efficaces et largement utilisées, voire même plus utilisées en cristallographie. La détermination de structure se donne pour la connaissance des paramètres cristallographiques du composé étudié, c'est-à-dire la symétrie du réseau, le groupe d'espace et le contenu de la maille élémentaire ainsi que les positions des atomes.

Dans ce chapitre, nous allons exposer, d'une part, les généralités sur les profils de raie et les notions sur l'origine des traitements des diagrammes de diffraction de rayons X et, d'autre part, la modélisation des profils de raie : l'affinement structurale (indexation).

III.2. LES PARAMETRES IDENTIFIANT LE DIAGRAMME DE RX

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, il est diffracté par chaque famille de plans atomiques (plans réticulaires hkl) qui présente un angle d'incidence vérifiant la condition de Bragg, cet angle s'appelle angle de Bragg.

La relation de Bragg permet de relier l'angle de diffraction 2θ d'une famille de plan (hkl) à la distance entre deux plans successifs de cette même famille d_{hkl} (Figure III.1).

$$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n\lambda \quad (\text{III-1})$$

Où :

λ est la longueur d'onde du faisceau utilisé pour l'expérience de diffraction.

d_{hkl} la distance réticulaire des plans (hkl).

$2\theta_{hkl}$ l'angle de diffraction de la raie hkl.

CHAPITRE III : MODELISATION DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES POUDRES

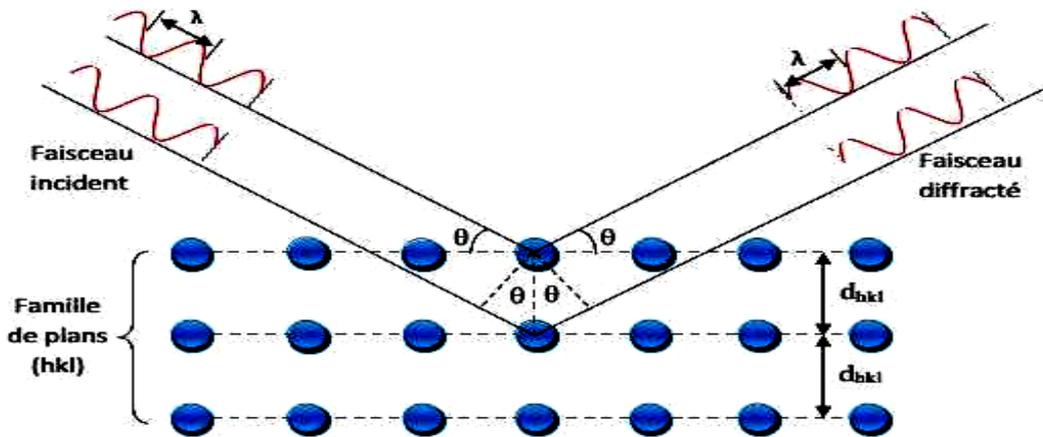


Figure III.1: Diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).

III.2.1. Paramètres de maille

La position des raies de diffraction est avant tout dépendante des paramètres de maille des phases cristallines présentes [1].

Par traitement mathématique, on pourra, à partir des positions des pics retrouver les paramètres de mailles a , b , c , α , β , γ et inversement générer les raies connaissant ces paramètres. Une bonne précision sur la mesure de la position des raies de diffraction permettra d'obtenir une grande précision sur les paramètres de maille. Lorsque le diffractomètre est bien réglé (alignement des différents éléments de l'appareillage), l'affinement des paramètres de maille en fonction des positions des raies peut conduire à une précision sur les paramètres de maille inférieure au millième d'Angström, ce qui fait de la diffraction sur poudre l'outil le plus efficace pour la recherche précise des paramètres de maille.

III.2.2. Le groupe d'espace

En fonction de l'arrangement particulier des atomes au sein de la maille cristalline (relations permettant à partir d'un atome, de retrouver un ou plusieurs autres atomes, on attribue alors à cette structure son groupe d'espace. Ces positions entraînent des extinctions systématiques pour certaines familles de plans (hkl) (ces conditions portant sur les valeurs des termes hkl). Donc, pour certains groupes d'espace, il existe des familles de raies d'intensité nulle.

CHAPITRE III : MODELISATION DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES POUDRES

III.3. ORIGINE DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RX

III.3.1. L'intensité intégrée

L'intensité intégrée est définie par la surface en dessous du pic. Elle est beaucoup plus intéressante que l'intensité maximale car cette dernière est plus influencée par le réglage du diffractomètre.

III.3.2. 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,...) [2].

III.3.3. 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 [3-5].

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].

III.3.4. Largeur à mi-hauteur (*FWHM*)

La largeur à mi-hauteur notée 2θ 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.

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

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

CHAPITRE III : MODELISATION DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES POUDRES

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.

On peut obtenir la fonction instrumentale expérimentalement, par l'enregistrement d'un échantillon de poudre s'approchant le plus possible du composé étudié par ces caractéristiques physiques et sans défauts (les standard comme le quartz, le LaB6 ...). Pour éliminer tous les types des défauts et l'effet de taille, il est conseillé, dans la mesure du possible, de travailler sur le composé qu'on aura préalablement chauffé à haute température.

L'élargissement angulaire des raies dû à l'instrument est souvent décrit par la fonction de résolution de Cagliotti [8] :

$$H = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W} \quad (\text{III-3})$$

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

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] :

- 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.

CHAPITRE III : MODELISATION DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES POUDRES

III.5. FACTEURS 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 diminuera l'intensité diffractée d'un facteur L. On a :

$$L(\theta) = \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (\text{III-4})$$

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.

III.5.3. Facteur de multiplicité

Le facteur de multiplicité est le nombre de plans dans la même famille et ayant la même distance interréticulaire, car les réflexions de ces plans se superposent pour donner un seul pic de diffraction pour le même angle θ ce qui fait augmenter l'intensité du pic.

III.5.4. Facteur de température

Lorsque la température augmente, il en résulte:

- Une expansion de la maille primaire ce qui provoque des changements dans les distances interréticulaires d , donc dans les positions des raies de diffraction 2θ .
- Une diminution de l'intensité du pic de diffraction.
- Une augmentation de l'intensité du fond continu.

III.5.5. L'extinction

On peut distinguer deux types d'extinction :

III.5.5.1. Extinction primaire

Lors de la diffraction, le faisceau primaire subit un changement de phase de $\pi/2$. Ce faisceau diffracté peut subir une nouvelle diffraction ce qui le mettra en opposition de-phase avec le faisceau primaire, avec lequel il va interférer de façon destructive, contribuant ainsi à

CHAPITRE III : MODELISATION DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES POUDRES

réduire son intensité. Cet effet est surtout marqué pour les réflexions présentant un facteur de structure élevé.

III.5.5.2. Extinction secondaire

Elle résulte de l'atténuation progressive du faisceau incident par les plans successifs qui diffractent. Les deux effets se rencontrent donc surtout pour les cristaux épais et parfaits. Mais cet effet importe généralement peu dans le cas des poudres, celle-ci étant broyée le plus finement possible.

III.6. MODÉLISATION DES PROFILS DE RAIES

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 ici 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. Cette composition du signal mesuré est généralement la moins étudiée dans le diagramme de diffraction expérimental. Elle est la somme d'une contribution instrumentale et d'une contribution d'échantillon, qui dans certains cas peut contenir des informations intéressantes sur l'échantillon.

CHAPITRE III : MODELISATION DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES POUDRES

La fonction phénoménologique correspondante de la correction du fond continu est donnée par relation III.5 :

$$y_{bi} = \sum_0^{10} m = B_m \left[\frac{2\theta_i}{B_{kpos}} \right]^m \quad (\text{III-5})$$

Où :

B_{kpos} : est la valeur initiale de $2\theta_i$ pour le calcul du polynôme du fond continu (valeur usuelle = 45°).

B_m : sont les coefficients du polynôme.

$2\theta_i$: est l'angle au $i^{\text{ème}}$ 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 introduite, 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 en multipliant l'intensité calculée à chaque pas par un facteur d'asymétrie empirique de la forme.

$$A(\theta_i - \theta_h) = 1 - \sin(2\theta_i - 2\theta_h) \cdot (2\theta_i - 2\theta_h)^2 / \tan \theta_h \quad (\text{III-6})$$

III.6.2.3. La correction de L'orientation préférentielle

Dans toutes les applications des techniques d'affinement de profil, en excluant les mesures spécifiques, il est essentiel que l'échantillon destiné à l'expérience de diffraction présente une distribution d'orientation de ses cristallites totalement aléatoire. Dans le cas contraire, la présence d'orientation préférentielle (OP) affecte les intensités mesurées, ce qui peut conduire à de fortes imprécisions sur les résultats obtenus.

III.7. FONCTIONS GENERALES UTILISEES POUR MODELISER LES PROFILS

Pour la modélisation des profils de diffraction et l'affinement de structure pour l'analyse des profils de raie, on utilise très souvent les fonctions suivantes:

CHAPITRE III : MODELISATION DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES POUDRES

- 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 et une Gaussienne
- 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.

III.7.1. 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 [10].

La fonction de pseudo -Voigt normalisée, addition partielle de L (profil Lorentzien) et G (profil Gaussien), est donnée par [11].

$$PV(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x) \quad (\text{III-7})$$

Où :

$$x = 2\theta - 2\theta_0 \quad (\text{III-8})$$

2θ est la position où on évalue l'intensité et $2\theta_0$ 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 :

$$\eta = \eta_0 + X2\theta \quad (\text{III-9})$$

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.

CHAPITRE III : MODELISATION DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES POUDRES

III.8. AFFINEMENT STRUCTURAL DE TYPE *profile matching mode*

Les méthodes de types *profile matching mode* peuvent être définies comme étant des méthodes pouvant affiner les paramètres de profil à partir de la considération de la totalité du diagramme de diffraction.

III.8.1. Principe des méthodes d'affinement

L'affinement des diagrammes de diffraction des rayons X [12, 13] 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 (permettant d'approcher à partir d'un modèle le diagramme expérimental) concerne la grandeur suivante appelée résidu :

$$M = \sum w_i (Y_{icalc} - Y_{iobs})^2 \quad (II-10)$$

Y_{iobs} est l'intensité observée pour l'angle $2\theta_i$;

Y_{icalc} est l'intensité calculée pour l'angle $2\theta_i$. Elle est la somme de toutes les contributions des intensités de Bragg au point $2\theta_i$ (plus le bruit de fond).

III.8.2. Les objectifs d'un affinement

Les positions des raies sont contraintes, dans cette méthode, par les paramètres de maille et les intensités sont déduites du profil expérimental. Les objectifs de cette première approche sont :

- 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

CHAPITRE III : MODELISATION DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES POUDRES

Pour juger la validation de la qualité d'un affinement de profil, plusieurs mesures ont été introduites appelées les facteurs de reliabilité R. Ces facteurs sont les suivants :

- Le facteur de profile

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^N |Y_{iobs} - Y_{icalc}|}{\sum_{i=1}^N Y_{iobs}} \quad (\text{III-11})$$

Où :

Y_{iobs} est l'intensité observée au $i^{\text{ème}}$ pas du diagramme.

Y_{icalc} est l'intensité calculée au $i^{\text{ème}}$ pas du diagramme.

- Le facteur de profil pondéré:

$$R_{wp} = \left[\frac{M}{\sum_{i=1}^N w_i (Y_{iobs})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-12})$$

Où :

$w_i = 1/\sigma_i^2$ (Poids associé à l'intensité y_i au $i^{\text{ème}}$ pas du diagramme)

σ_i est la variance associée à l'observation y_i

- Le facteur de reliabilité espéré :

$$R_{exp} = \left[\frac{N-P+C}{\sum_{i=1}^N W_i (Y_{iobs})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-13})$$

Où :

N le nombre de points expérimentaux.

P le nombre de paramètres affinés.

C le nombre de contraintes.

La valeur N-P+C représente donc le nombre de degrés de liberté.

- Le facteur de mérite *Godness of fit* (Gof) :

CHAPITRE III : MODELISATION DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES POUDRES

$$X^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (\text{III-14})$$

Le facteur pondéré R_{wp} et le facteur Gof sont ceux qui reflètent le mieux l'avancement de l'affinement car leur numérateur contient le résidu x^2 qui est minimisé.

Le "Goodness-of-Fit" x^2 devrait tendre vers l'unité pour un affinement réussi mais n'a plus aucun sens s'il est inférieur à 1. Dans la pratique sa valeur est beaucoup plus élevée.

III.9. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons décrit les concepts liés à l'origine des diagrammes de diffraction des rayons X, ainsi que les techniques de traitement des données de diffraction des diagrammes de poudres. Aussi, nous avons développé les notions relatives à l'ajustement, modélisation des profils de raies et l'affinement structural d'un diagramme de RX.

CHAPITRE III : MODELISATION DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES POUDRES

BIBLIOGRAPHIE

- [1] W.L. Bragg, The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal, Proc. Cambridge Phil. Soc, 17, (1913) 43-57.
- [2] L.E. Alexander, H.P. Kluy, X.R. Diffraction procedures, 2nd Ed., NewYork, (1974).
- [3] L.E Alexander, J. Appl. Phys, 21, (1950) 126.
- [4] L.E Alexander, J. Appl. Phys, 19, (1948) 1068.
- [5] L.E Alexander, J. Appl. Phys, 25, (1954) 155.
- [6] J.I. Langford, D. Louer, Rep. Prog. phys, 59, (1996)131-234.
- [7] P. Scherrer and G. Wiss, Nachr.Ges, 98, (1918).
- [8] G. Cagliotti, P. Paoletti, F. P. Ricci, Nucl. Instrum. Method, 35, (1958) 223.
- [9] N. Megag, Contribution à l'étude structurale ab initio de composés sous forme de poudre par diffraction des rayons X , Thèse de Magistère, Univ M'sila, Algérie (2003).
- [10] C.E. Matulis, J. C. Taylor, J. Appl. Cryst, 26, (1993) 351.
- [11] R. Delhez, T. H. Keiser, J. I. Langford, D. Louër and E. J. Mittermeijer, Monograph on crystallography, 5, (1993).
- [12] S. Benmokhtar , A. El bouari , A. Aatiq , cours présenté à l'université de Rabat ,Maroc (2014).
- [13] H. M. Rietveld, J. Apply. Cryst, 2, (1969) 65.

CHAPITRE IV :

AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGEE PAR LE CUIVRE

CHAPITRE IV : AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGEE PAR LE CUIVRE

IV.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présenterons le programme FULLPROF [1] et nous détaillerons la stratégie d'affinement de profil des diagrammes de diffraction des rayons X des zéolithes NaX et celles modifiées. L'affinement nous permettra d'exploiter au mieux les diagrammes de poudre obtenus en déterminant les paramètres de maille, groupe d'espace, les indices de miller hkl (indexation) de zéolithe de référence (NaX) et celles échangées par le cuivre (CuX1 et CuX2).

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

Les fichiers de données à introduire pour le traitement au programme FULLPROF sont relatifs à un programme de mesure bien spécifique où le temps de pose par pas de (2θ) est relativement important permettant d'avoir une bonne statistique et une bonne résolution des diagrammes de diffraction. Ces fichiers sont obtenus avec une extension *.rd* et sont convertis en des fichiers de données fichier *.dat* en utilisant le logiciel X'Pert Highscore associé à l'appareil de mesure.

Le logiciel FullProf peut lire la plupart des formats de données à partir desquelles il crée un fichier *.pcr*.

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 ECHANGEE PAR LE CUIVRE

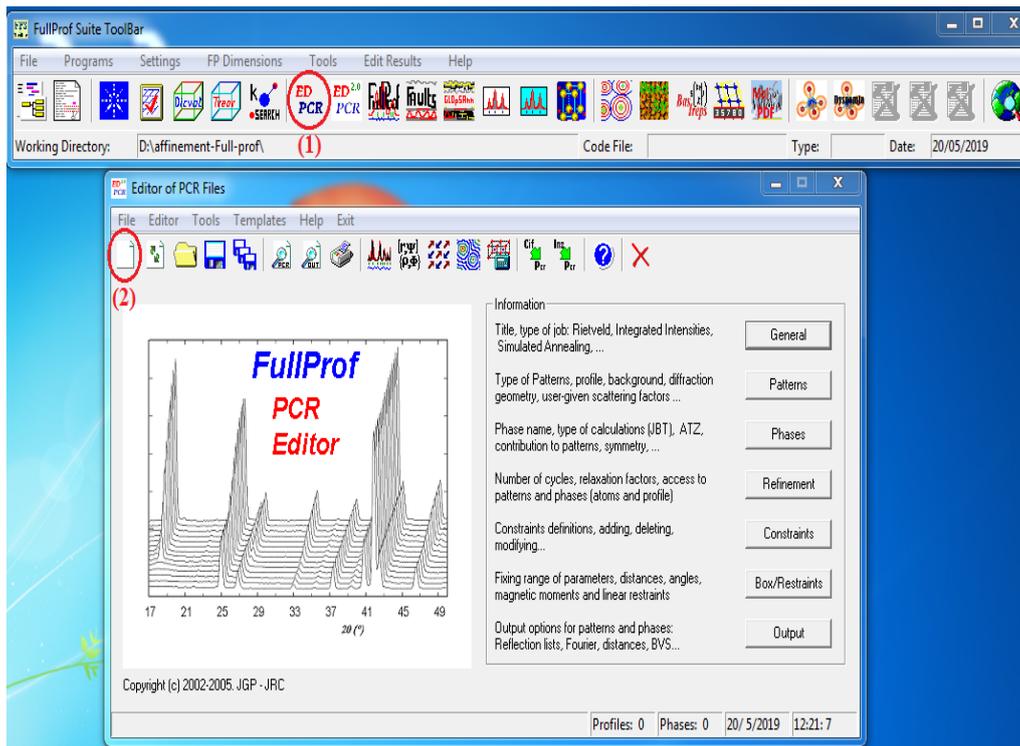


Figure IV.1 : Aperçu de : Editor of PCR Files.

IV.3.2. « General »

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 **.pqr** 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 ECHANGEE PAR LE CUIVRE

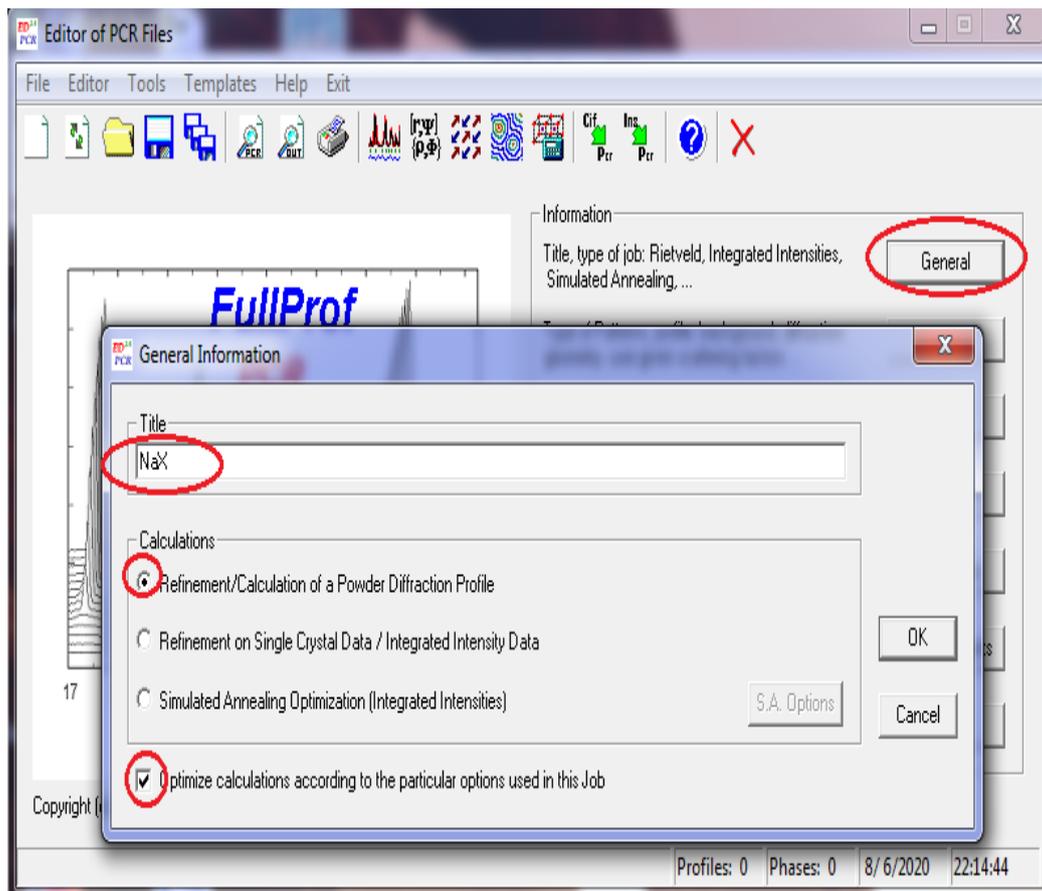


Figure IV.2: Aperçu de la fenêtre General .

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 ECHANGEE PAR LE CUIVRE

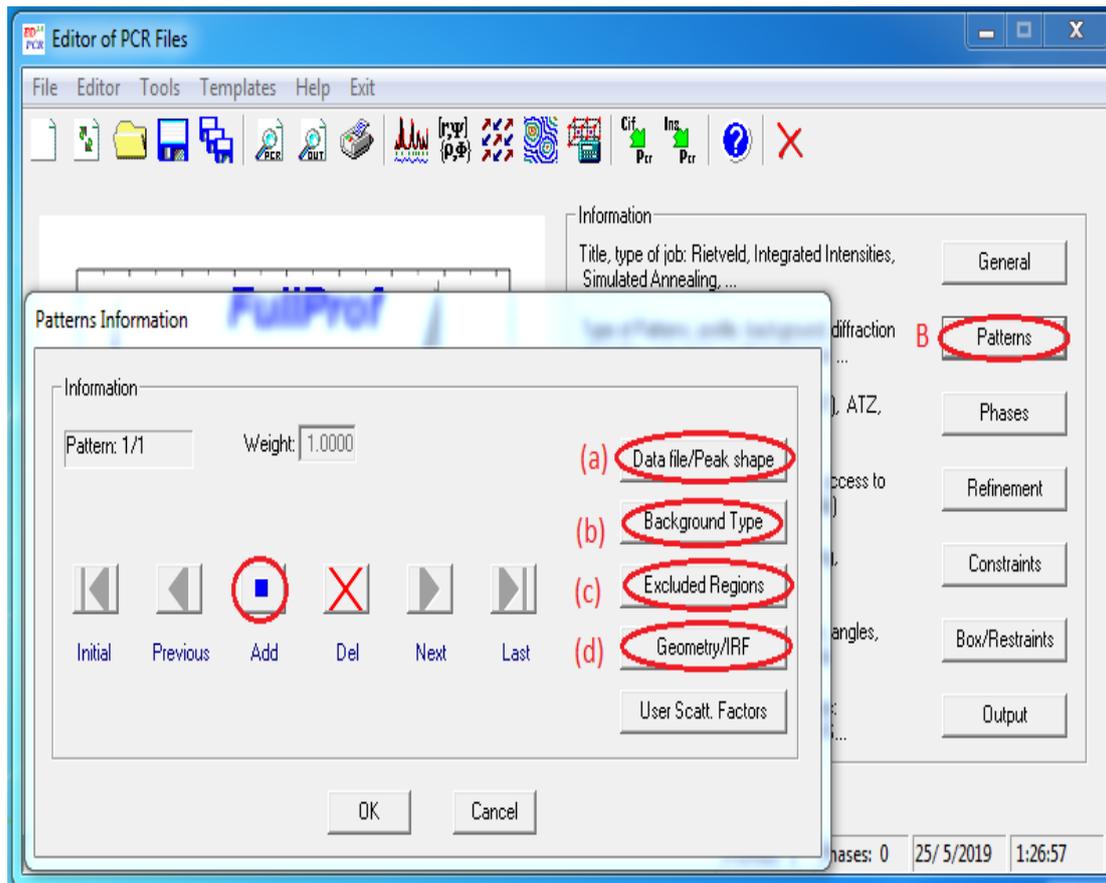


Figure IV.3 : Aperçu de la fenêtre « Patterns »

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 ECHANGEE PAR LE CUIVRE

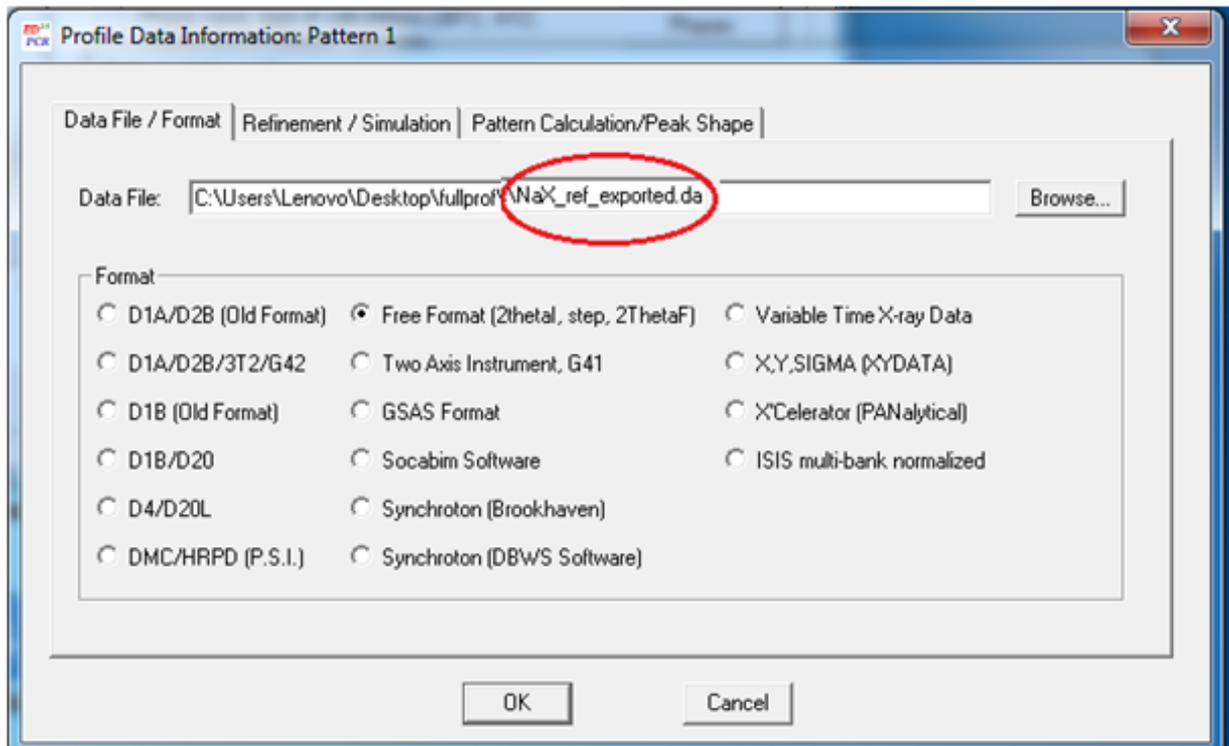
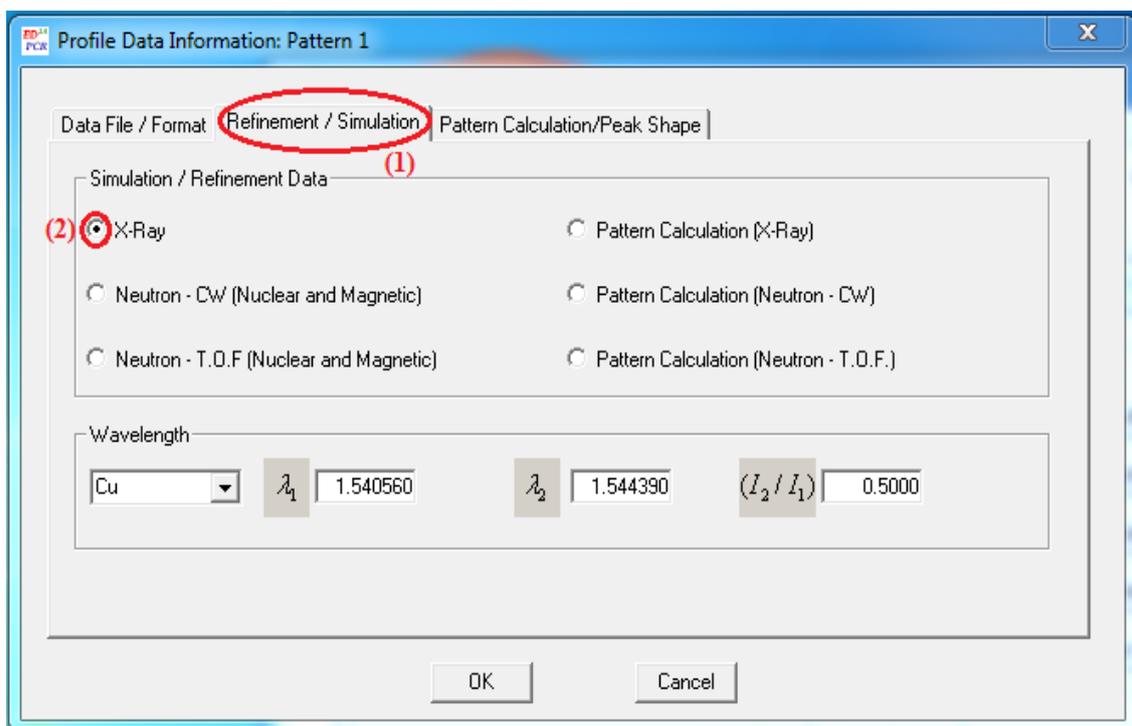


Figure IV.4 : Aperçu de la fenêtre Data File/Format.

- 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) .



CHAPITRE IV : AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGEE PAR LE CUIVRE

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

- 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**).

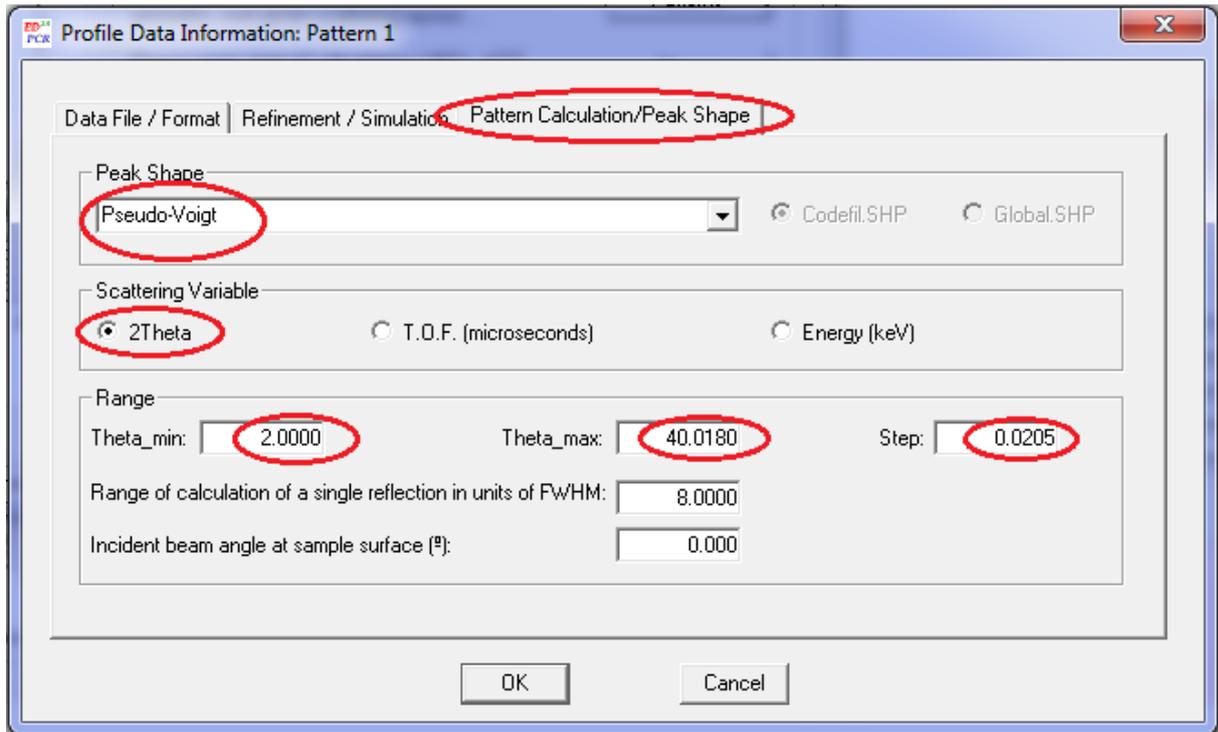


Figure IV.6 : L'aperçu «Pattern Calculation».

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 ECHANGEE PAR LE CUIVRE

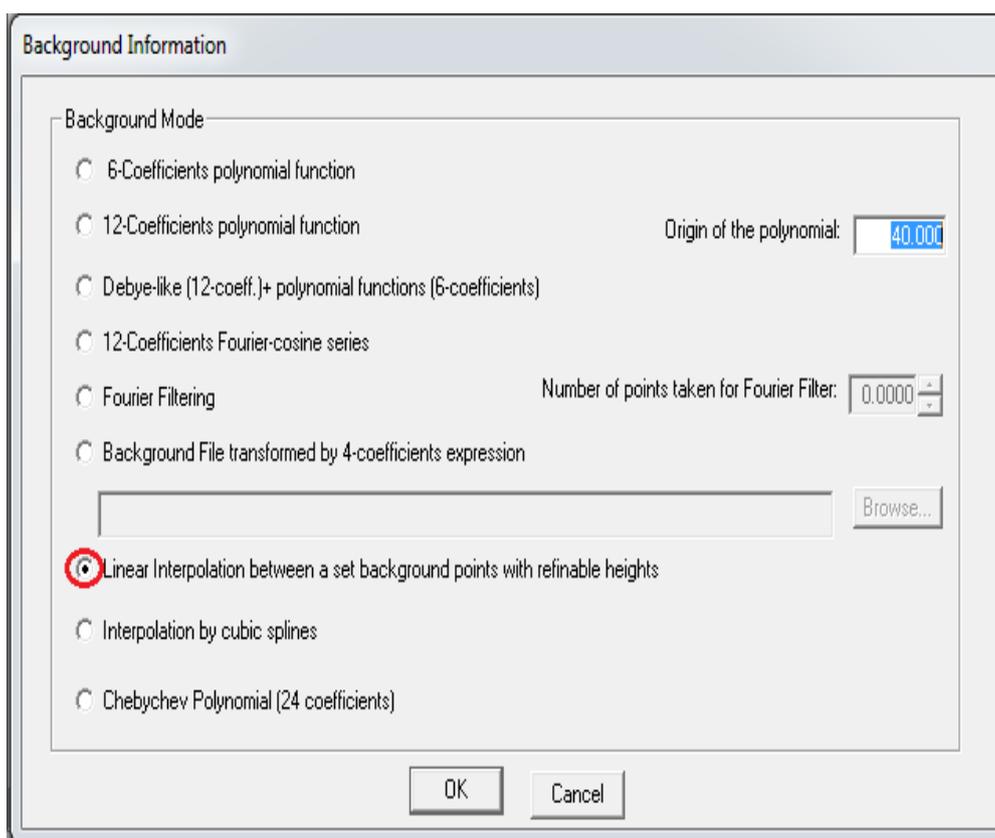


Figure IV.7 : L'aperçu «Background».

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 2 θ (**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 ECHANGEE PAR LE CUIVRE

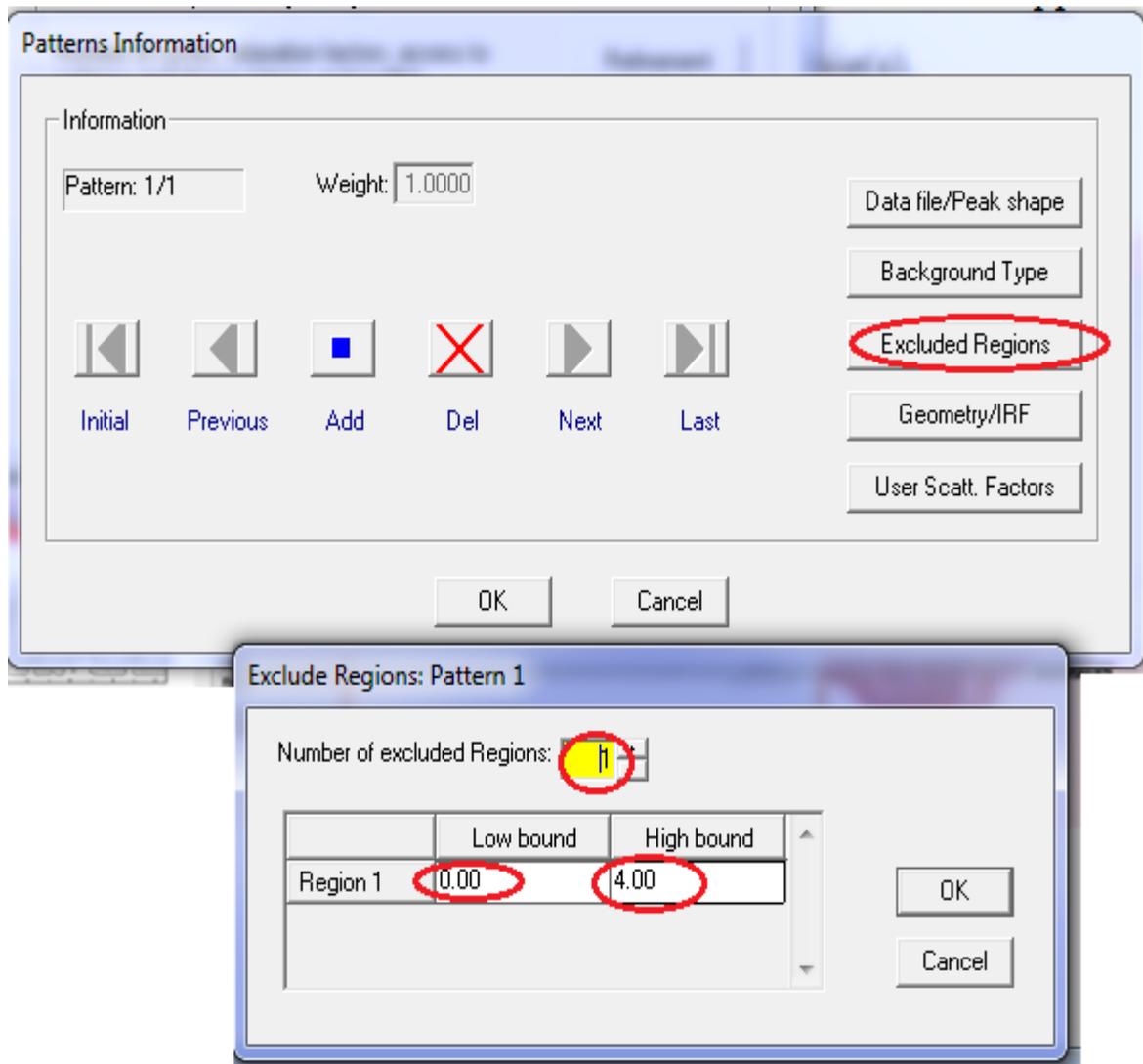


Figure IV.8 : l'aperçu Exclude Regions.

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 ECHANGEE PAR LE CUIVRE

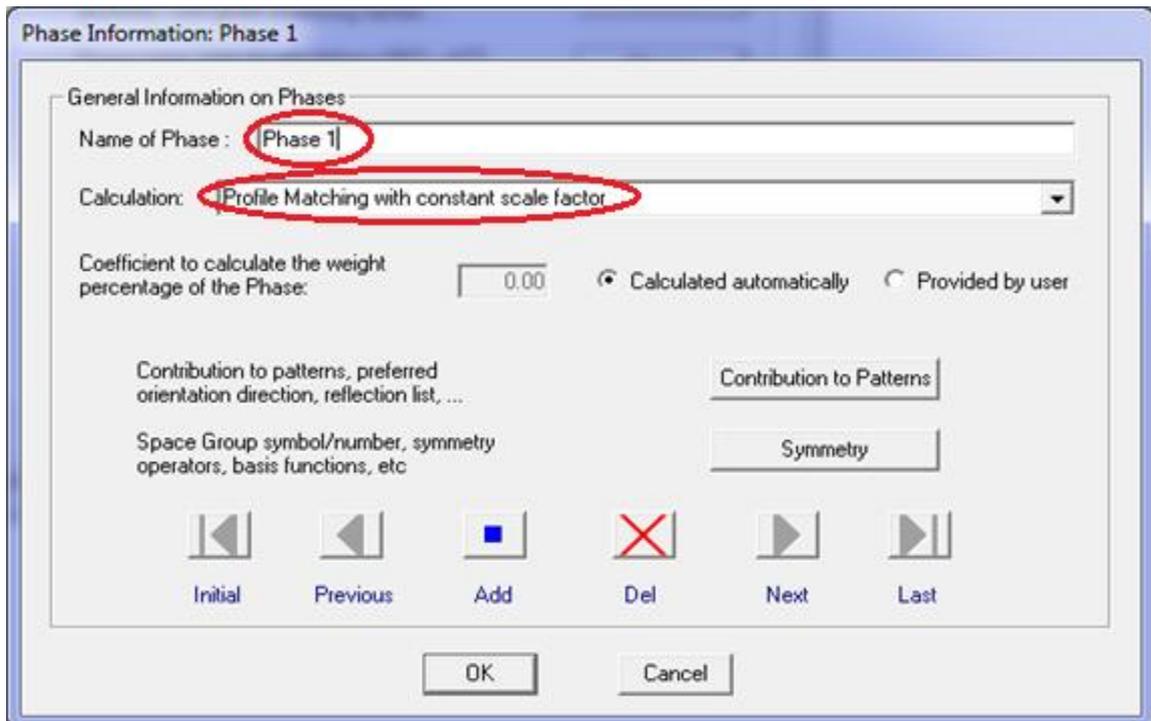


Figure IV.9 : L'aperçu «Phases».

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 réflexions à indexer « **H.K.L multIntensity** »

CHAPITRE IV : AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGEE PAR LE CUIVRE

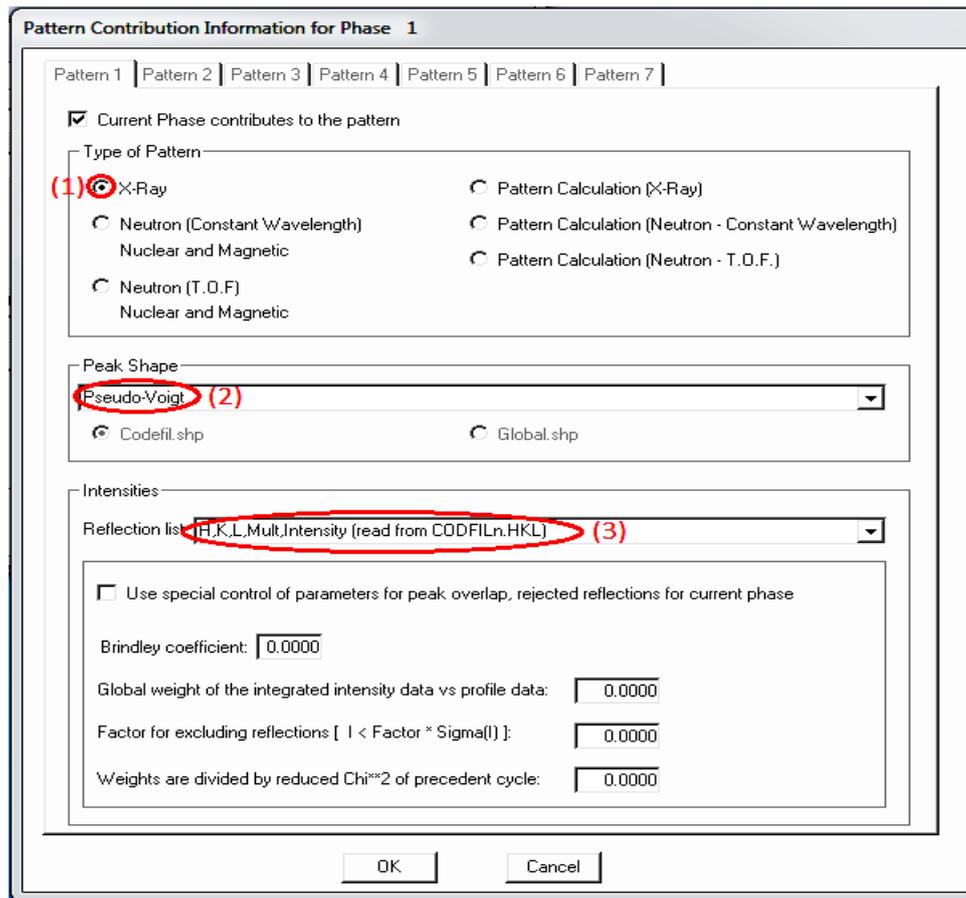


Figure IV.10 : L'aperçu «Contribution to Patterns».

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 ECHANGEE PAR LE CUIVRE

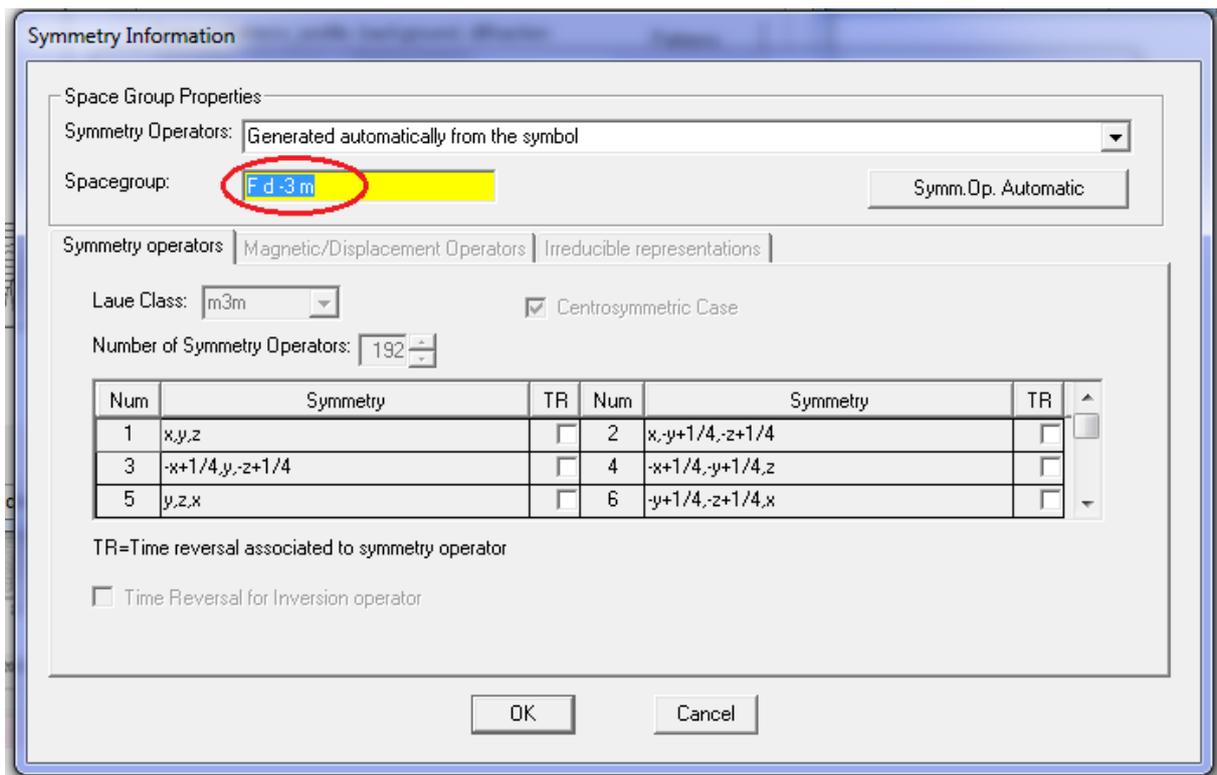


Figure IV.11 : L'aperçu «Symmetry».

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 ECHANGEE PAR LE CUIVRE

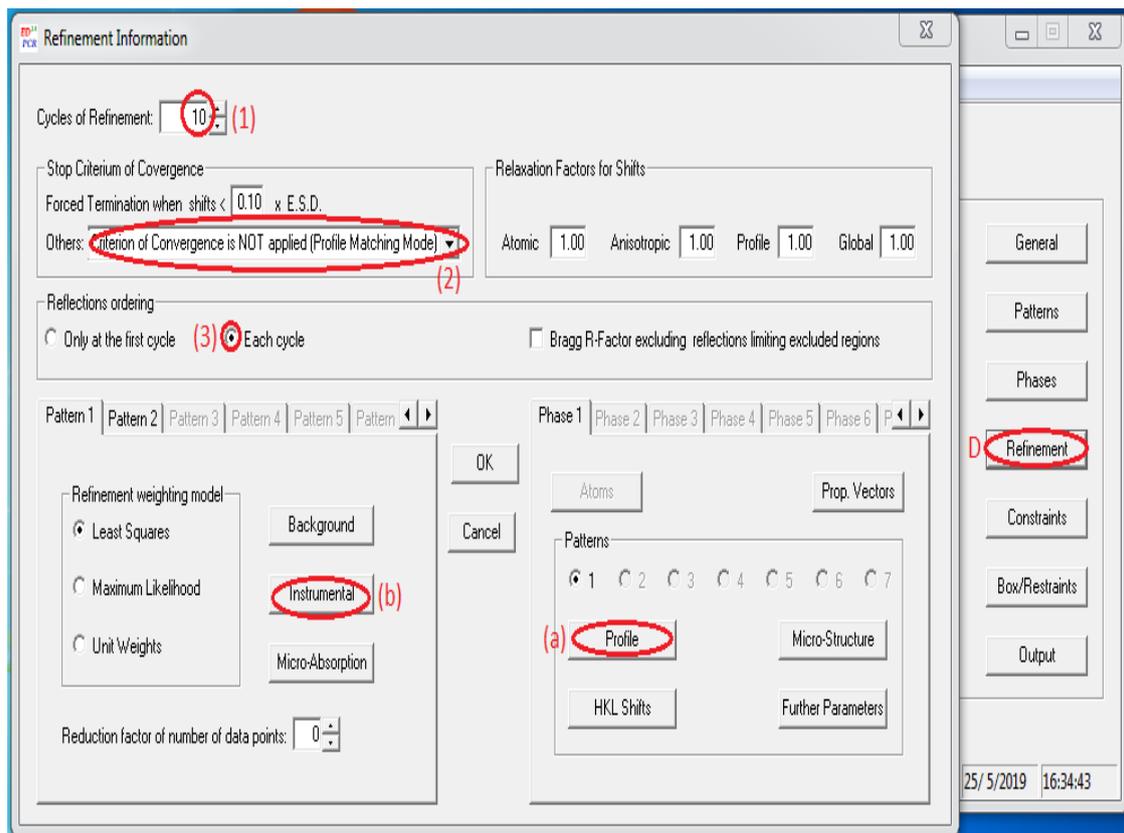


Figure IV.12 : L’aperçu «Refinement».

Cette fenêtre donne accès aux fonctionnalités suivantes :

a. « Profile »

Sur cette fenêtre (**figureIV.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 ECHANGEE PAR LE CUIVRE

Profile Parameters: Phase 1 Pattern 1

Factors	
	Scale
Coefficients	0.10000E-02
	Overall B-factor
	0.0000

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

FWHM / Shape Parameters Asymmetry Parameters Preferred Orientation

FWHM Parameters

	U	V	W	IG
Coefficients	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000

Shape Parameters

	Eta_0	X		
Coefficients	0.000010			

Refine FWHM for second wavelength

	U2	V2	W2
Coefficients			

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**).

Instrumental Parameters Refinement: Pattern 1

2_Theta

	Zero	Displacement	Transparency	Wavelength
Coefficients	0.00000	0.000000	0.000000	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 ECHANGEE PAR LE 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).

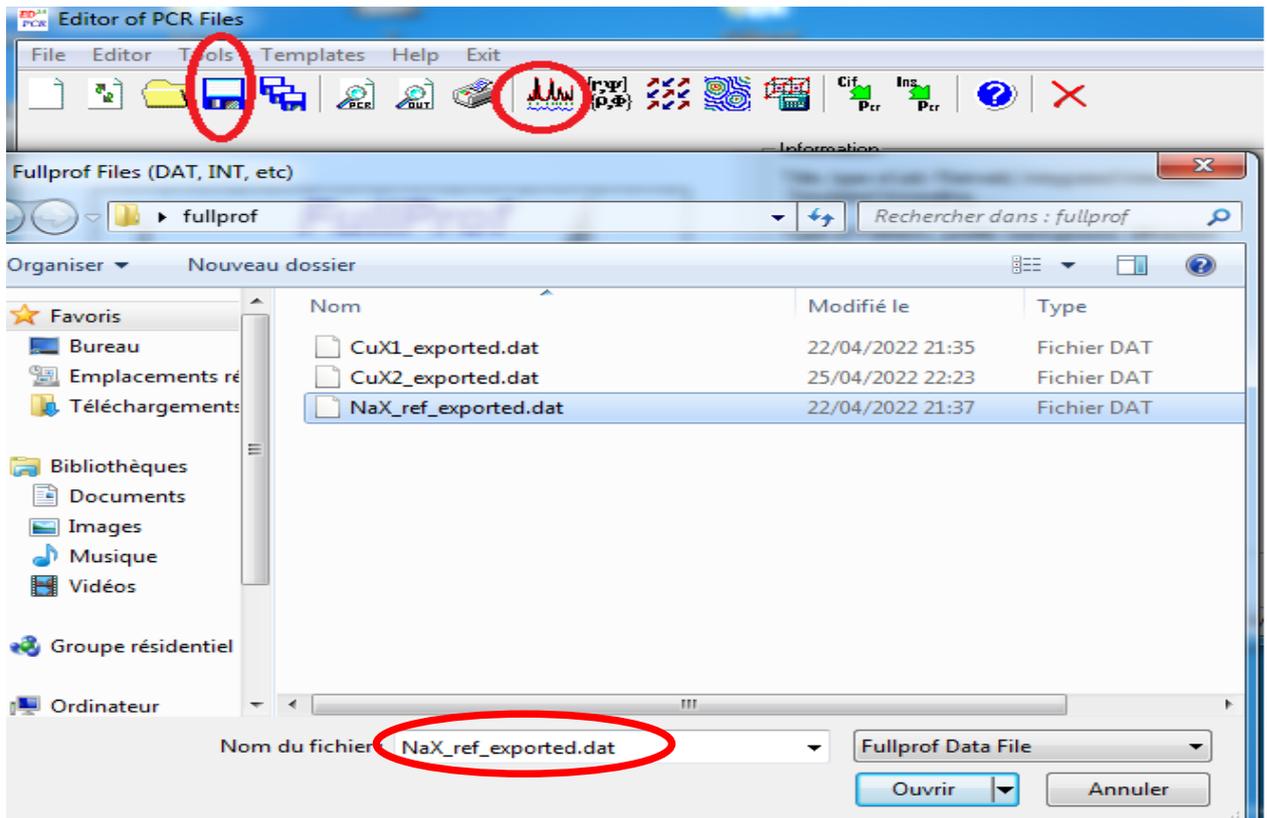


Figure IV.15 : L'aperçu de l'enregistrement.

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) ; (figure IV.17) ; (figure IV.18).

CHAPITRE IV : AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGEE PAR LE CUIVRE

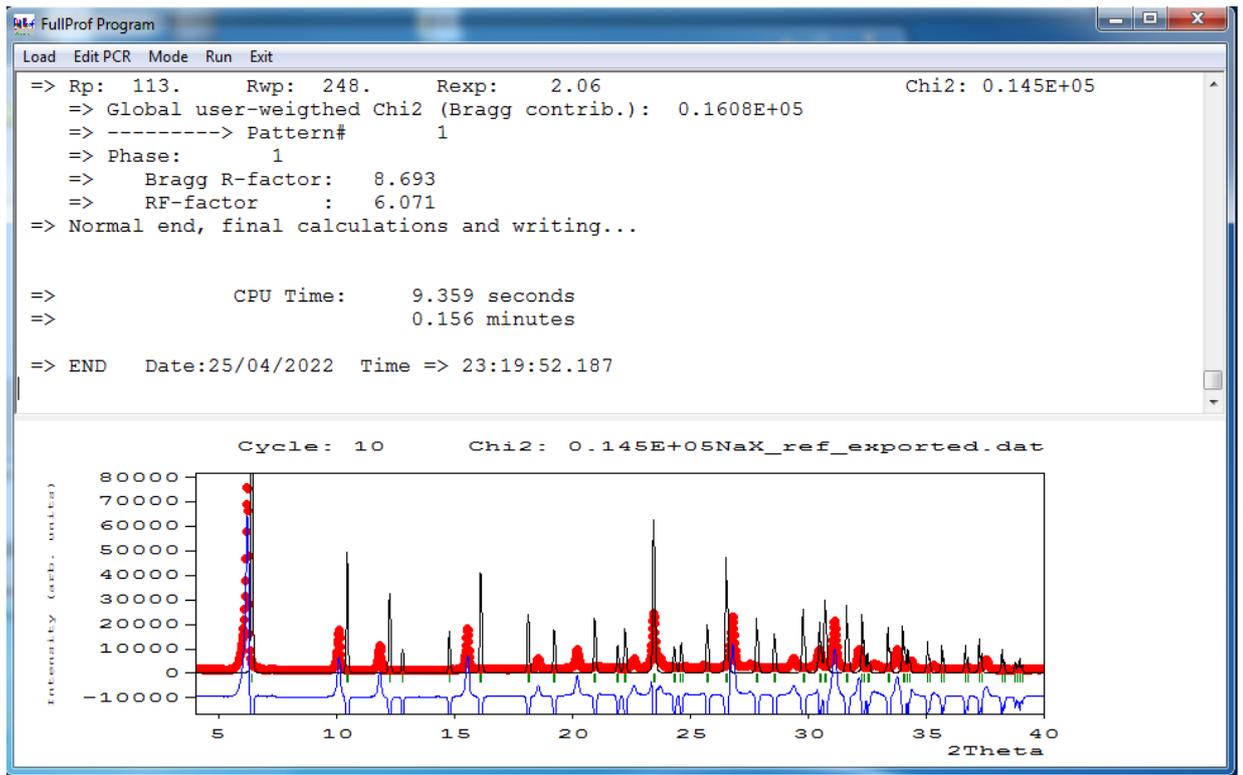


Figure IV.16 : L'aperçu du premier affinement de NaX.

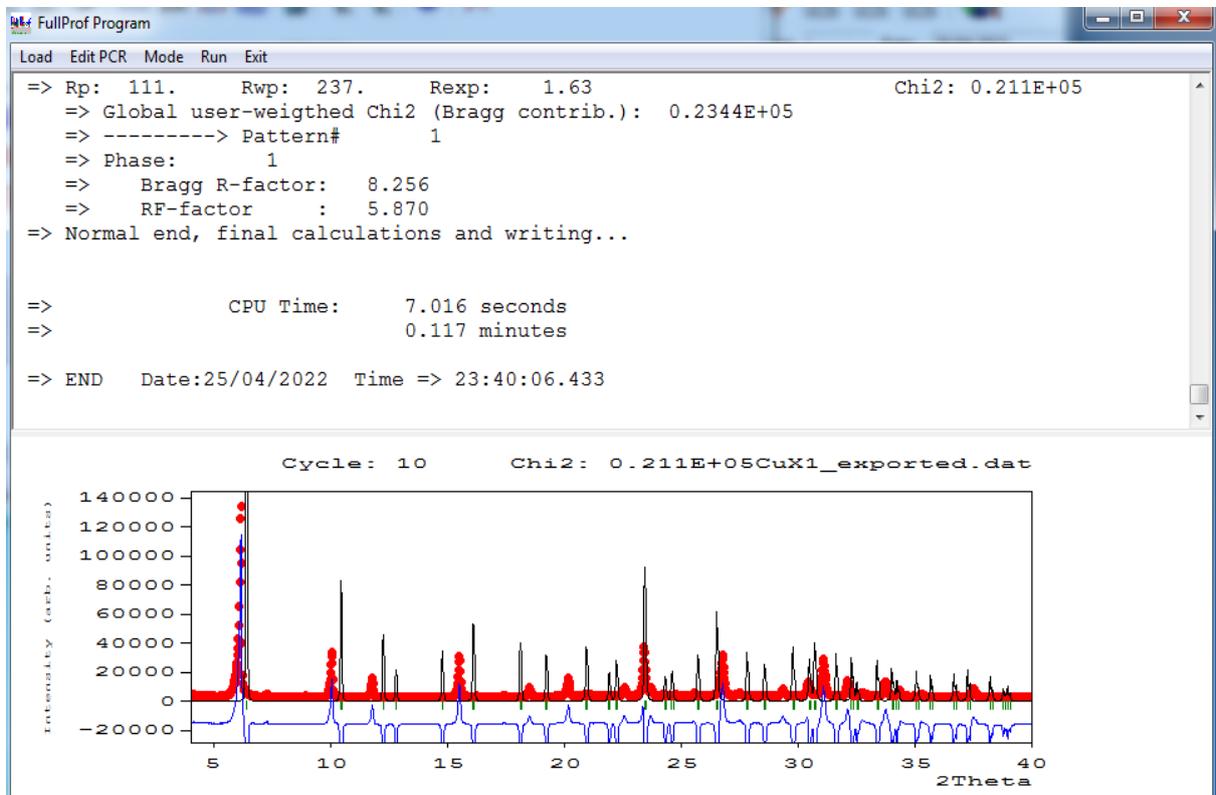


Figure IV.17 : L'aperçu du premier affinement de CuX1

CHAPITRE IV : AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGEE PAR LE CUIVRE

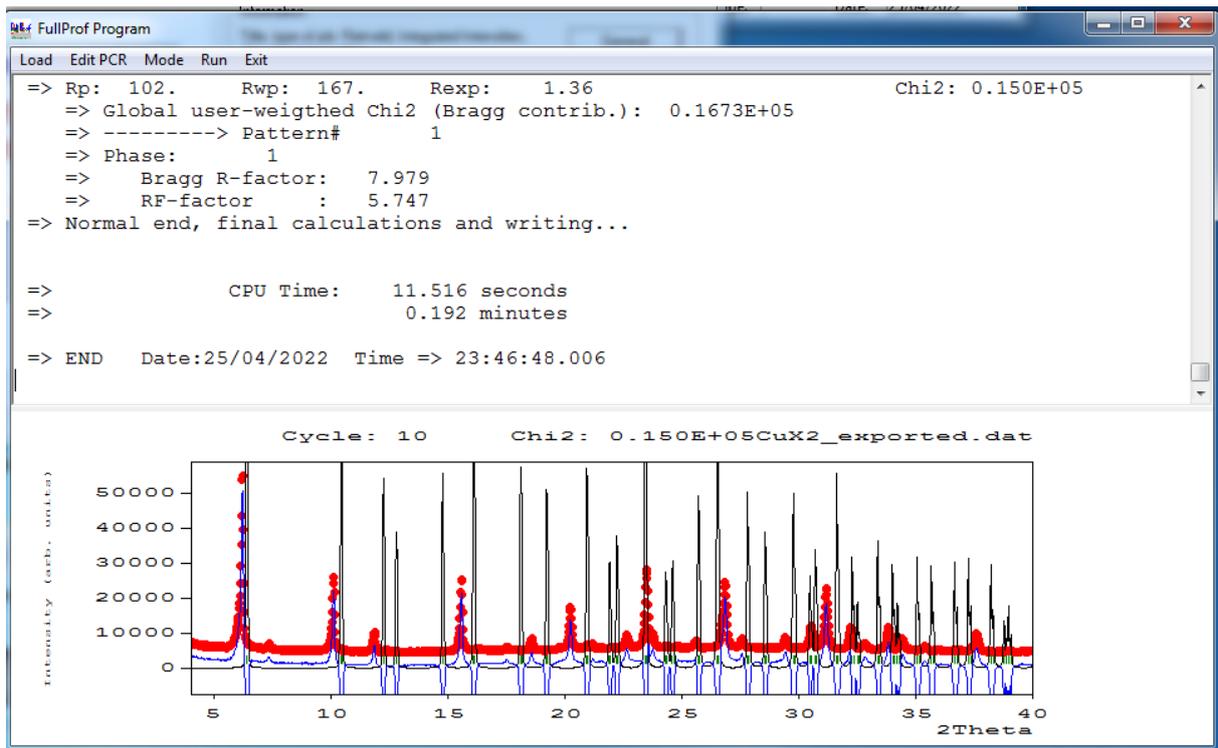


Figure IV.18 : L'aperçu du premier affinement de CuX2

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 , α , β , γ
- 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

CHAPITRE IV : AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGEE PAR LE CUIVRE

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, CuX1 et CuX2, a été réalisé. Les résultats d'affinement de profil des zéolithes sont regroupés dans le tableau IV.2.

**Tableau IV.2 : Détails et résultats d’affinement des diagrammes de diffractions X des
solides NaX, CuX-1 et CuX-2.**

Solides	NaX	CuX1	CuX2
Système cristallin	Cubique	cubique	cubique
Groupe d’espace	F d -3 m	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° 24,8963 Å	90° 24,8690 Å
Volume de la maille	15405,60 Å ³	15405,60 Å ³	15379,96 Å ³
Facteurs de reliabilité : <i>R_P (%)</i> <i>R_{wp} (%)</i> <i>R_{exp} (%)</i>	4,28 6,34 2,06	6,11 9,00 1,63	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, CuX1 et CuX2. Les facteurs de reliabilité obtenus pour les différents affinements sont raisonnables et prouvent le bon ajustement des profils calculés. Sur les figures (IV.16), (IV.17) et (IV.18), une comparaison du diagramme de diffraction X, obtenu (**rouge**) pour chaque

CHAPITRE IV : AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGEE PAR LE CUIVRE

solide avec celui calculé (**noir**) après affinement du profil, est présentée. Les résultats montrent, que pour les matériaux NaX, CuX1 et CuX2.

L'affinement du profil des diagrammes de diffraction du NaX, CuX1 et CuX2 est satisfaisant vu les valeurs des facteurs de reliabilité obtenues ainsi que les meilleurs affinements eux pour les structures NaX, CuX1 et CuX2, ces affinements sont montrés sur les figures (IV.19), (IV.20) et (IV.21).

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 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].

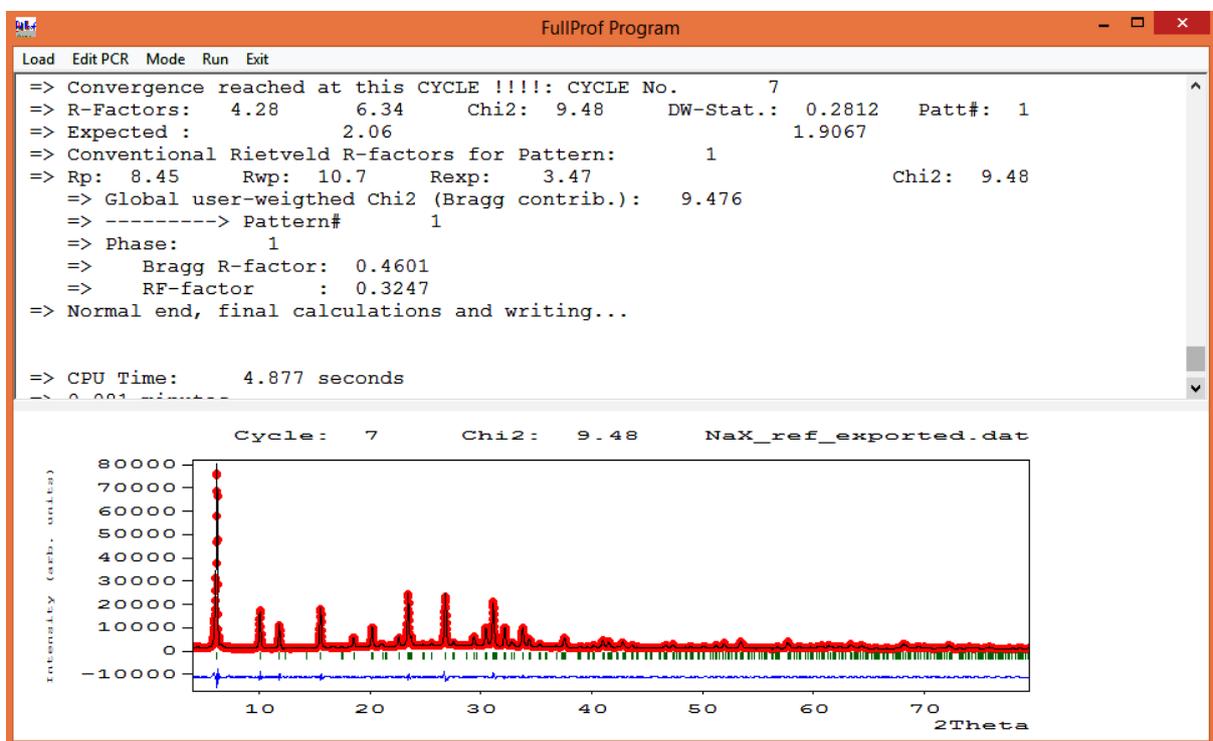


Figure IV.19: Aperçu du meilleur affinement obtenu pour la structure de NaX

CHAPITRE IV : AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGEE PAR LE CUIVRE

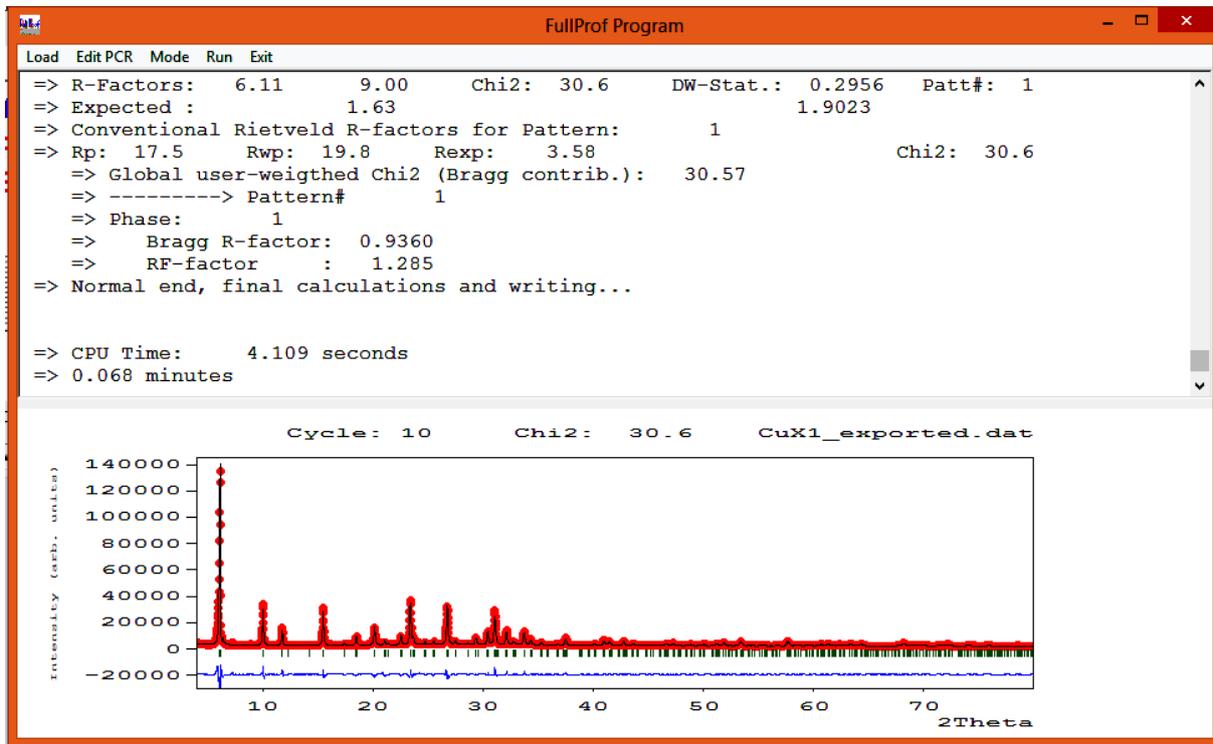


Figure IV.20: Aperçu du meilleur affinement obtenu pour la structure de CuX1.

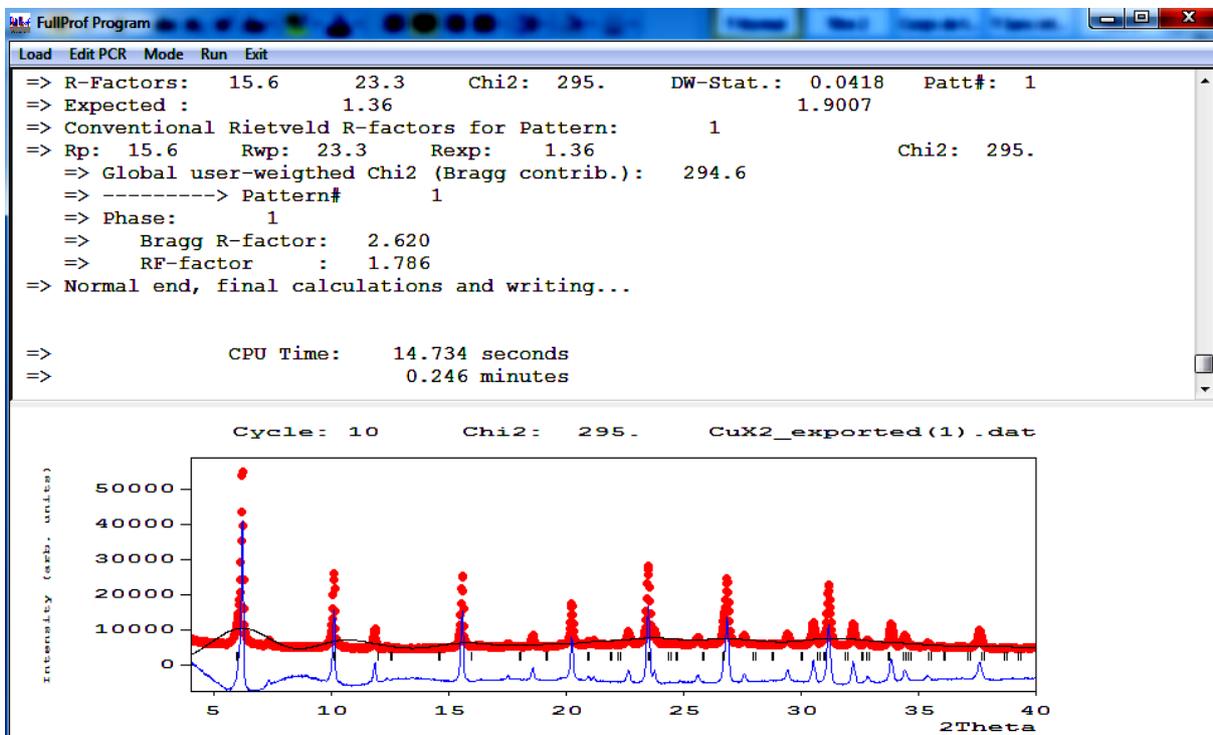


Figure IV.21: Aperçu du meilleur affinement obtenu pour la structure de CuX2.

CHAPITRE IV : AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGEE PAR LE CUIVRE

IV.7.2. Les intensités indexées

Après l'ajustement de profile des matériaux zéolitiques NaX, CuX1 et CuX2, 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 CuX1.

H	K	L	Multiplicité	Hw	2theta/TOF	Icalc	Iobs	d-hkl	CORR
1	1	1	8	0,103336	6,144	14638,4	14636,3	14,373885	1,000000
2	2	0	12	0,101678	10,041	3055,4	3055,2	8,802171	1,000000
3	3	1	24	0,102620	15,501	3159,7	3159,8	5,711603	1,000000
4	4	0	12	0,106442	20,160	1857,8	1857,8	4,401085	1,000000
5	3	3	24	0,110671	23,411	4354,6	4354,6	3,796650	1,000000
6	4	2	48	0,116287	26,774	4487,2	4487,3	3,326908	1,000000
6	6	0	12	0,123719	30,441	757,9	758,0	2,934057	1,000000
5	5	5	8	0,125154	31,084	1800,8	1800,8	2,874777	1,000000

CHAPITRE IV : AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGEE PAR LE CUIVRE

Tableau IV.5 : les intensités, les distances inter-réticulaires et les plans indexés de CuX2.

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

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, CuX1 et CuX2 sont illustrés dans les figures (IV.19), (IV.20) et (IV.21) ci dessous :

CHAPITRE IV : AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGEE PAR LE CUIVRE

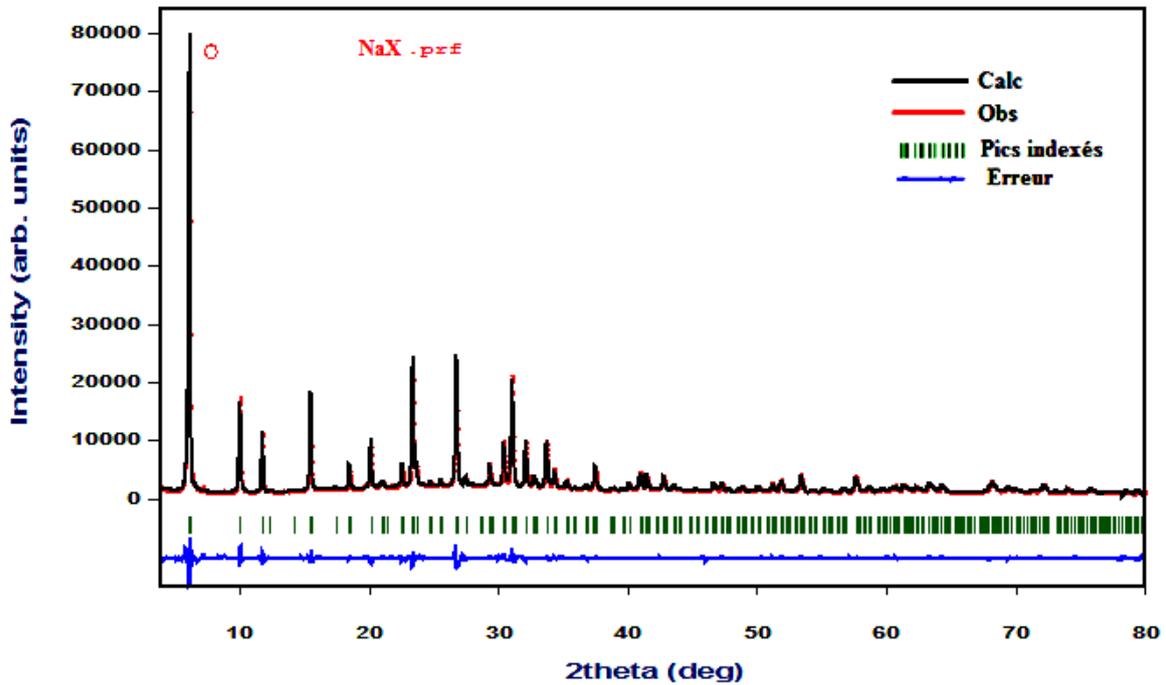


Figure IV.22 : Résultat de l'affinement de profil du diagramme de NaX.

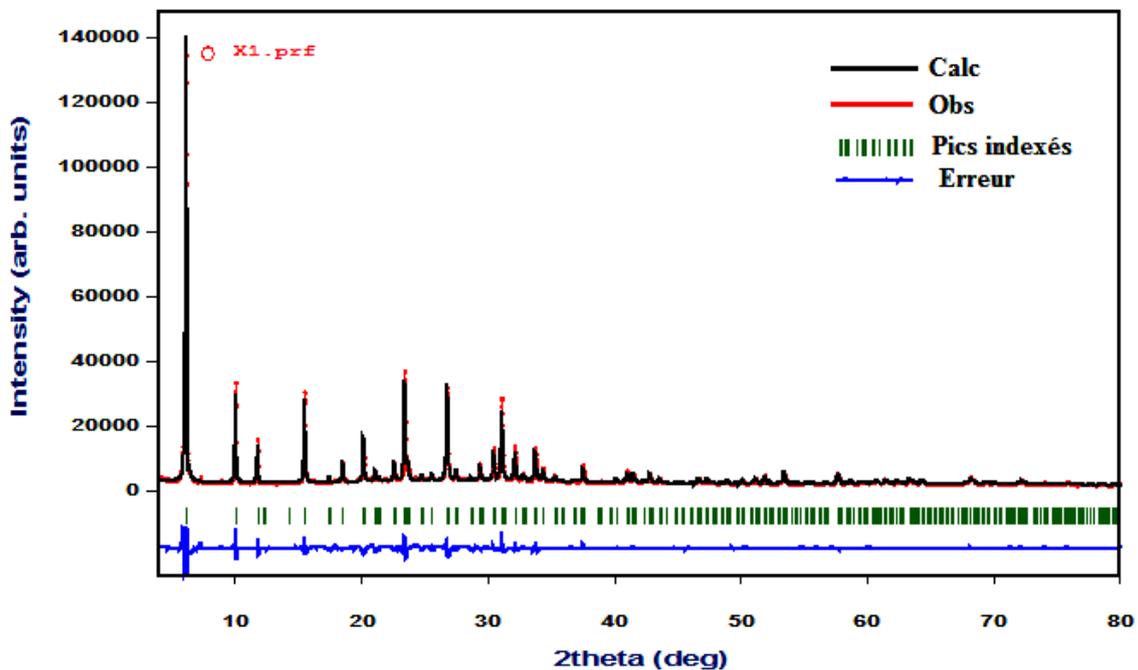


Figure IV.23 : Résultat de l'affinement de profil du diagramme de CuX1.

CHAPITRE IV : AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGEE PAR LE CUIVRE

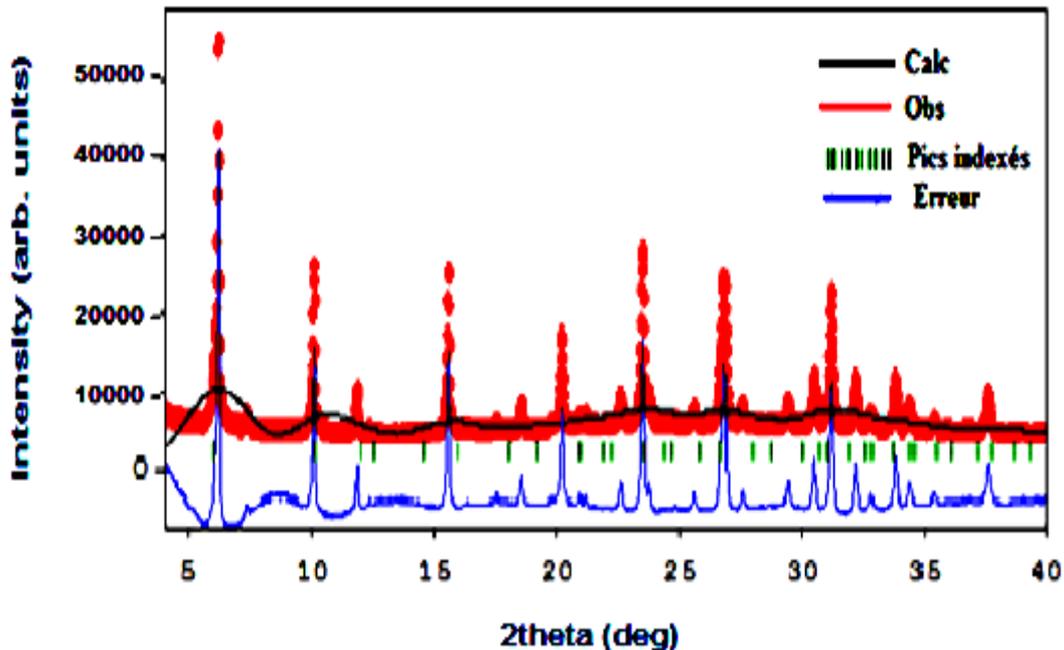


Figure IV.24 : Résultat de l'affinement de profil du diagramme de CuX2.

D'après les résultats tabulés au-dessus (tableau (IV.3), (IV.4) et (IV.5)) et les figures ((IV.22), (IV.23) et (IV.24)) d'affinement de profil des trois échantillons, les pics caractéristiques de la zéolithe X et celle échangée (CuX1 et CuX2) sont indexés, confirmant la réussite de notre affinement de profil de NaX, CuX1 et CuX2 [5]. De plus, d'après des trois 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, CuX1 et CuX2) 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 celles modifiées CuX1 et CuX2.

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

CHAPITRE IV : AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGEE PAR LE CUIVRE

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

L'affinement est satisfaisant pour les solides NaX, CuX1 et CuX2. 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 des zéolithes modifiées CuX1 et CuX2 sont proches de celle de la NaX.

CHAPITRE IV : AFFINEMENT DE PROFIL DE LA ZEOLITHE X ECHANGEE PAR LE 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 RX collectés (expérimentaux ou observés), avant le traitement des données, des différents matériaux étudiés prouvent que ces zéolithes sont des solides cristallins. Alors, par la suite, une étude cristalline est effectuée à partir de ces données cristallographiques.

Nous nous sommes intéressés à l'affinement de profil des zéolithes NaX et celle échangées (CuX1 et CuX2). 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 $24,91578\text{\AA}$, $24,8963\text{\AA}$ et $24,8690$ pour NaX, CuX1 et CuX2 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, CuX1 et CuX2 . L'indexation des mailles élémentaires est fiable et très réussie vu que tous les pics caractéristiques de la NaX et les zéolithes échangées sont indexés. L'affinement est bien fiable car les facteurs de reliabilité obtenus sont minimes.