



UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

N° D'ORDRE : D.../.....

THESE

Présentée pour obtenir:

DIPLOME DE DOCTORAT 3^{EME} CYCLE
SPECIALITE : GENIE DES PROCEDES
OPTION : GENIE CHIMIQUE

Par

M^{elle} Gania BESSAHA

**Modification de la zéolithe X par un cation
bivalent (Cu^{2+}), caractérisation, application en
adsorption et simulation**

Thèse soutenue le 14-09-2023 devant le jury :

R. M. GHEZZAR	Professeur	Université de Mostaganem	Président
A. AZIZ	Professeur	Université de Mostaganem	Examineur
N. BETTAHAR	Professeur	Université d'Oran	Examineur
B. BENSENANE	MCA	Université de Tlemcen	Examineur
S. BENDENIA	Professeure	Université de Mostaganem	Directrice de thèse

Remerciements

Avant tout, je remercie Dieu le tout puissant qui m'a donné l'envie, santé, courage, patience et la force pour mener à terme ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (S.E.A.2M) en collaboration avec le Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface, SPCTS (UMR CNRS 7315), Centre Européen de la Céramique, Limoges.

*Je tiens d'abord à remercier Monsieur le recteur **Brahim BOUDERAH**, Professeur à l'université de Msila, de m'avoir soutenue afin de débloquer ma situation, je le remercie infiniment de son aide.*

*Mes remerciements s'adressent à ma directrice de thèse Madame **Souhila BENDENIA**, Professeure à l'Université de Mostaganem, pour son encadrement et sa disponibilité qui m'ont permis de mener à bien cette thèse.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur **Redouane Mouffok GHEZZAR**, Professeur à l'Université de Mostaganem, qui me fait l'honneur de présider le jury et de consacrer un peu de son temps pour évaluer ce travail. Je tiens à lui témoigner toute ma gratitude pour son aide et son soutien inestimable.*

*Je suis également très reconnaissante à Monsieur **Abdallah AZIZ**, Professeur à l'Université de Mostaganem, d'avoir bien voulu examiner ce travail en dépit de ses innombrables occupations.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Messieurs **Nourreddine BETTAHAR**, Professeur à l'Université d'Oran et **Bachir BENSENANE**, Maitre de conférences A à l'Université de Tlemcen, d'avoir bien voulu examiner ce travail, malgré leurs activités très prenantes.*

Je tiens à remercier tous les professeurs qui m'ont enseignée durant ma première année théorique pour les informations, les explications et les conseils qu'ils m'ont donnés.

*Je tiens aussi à remercier Monsieur **Aissa BELOUATEK** et Madame **Fadéla NEMCHI-BELHAKEM**, Professeurs à l'université de Mostaganem, directeurs du laboratoire SEA2M, de m'avoir accueillie au sein du laboratoire et d'avoir mis tous les moyens à ma disposition pour réaliser ce travail.*

*Mes remerciements vont également à mes camarades de promotion **Salima LARBAOUI** et **Fahima SALAA** docteures à l'Université de Mostaganem, pour leur soutien et leur amitié.*

Je remercie chaleureusement les membres du laboratoire pour leur esprit d'équipe, convivialité, bonne humeur et esprit de famille.

Je ne saurais oublier toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Je remercie, enfin, les membres de ma famille qui ont toujours été à mes côtés pendant cette thèse et qui m'ont toujours encouragée.

Dédicace

Je dédie ce travail

À mes parents

À mes frères

À mes sœurs

À tous ceux qui me sont chers

Modification de la zéolithe X par un cation bivalent (Cu^{2+}), caractérisation, application en adsorption et simulation.

Résumé

Ce travail porte sur l'échange ionique d'une zéolithe X par le cuivre à différents taux et son utilisation en tant qu'adsorbant en phase aqueuse. L'échange ionique permet d'améliorer les propriétés texturales et structurales de la zéolithe. Après échange, les solides obtenus ont été caractérisés par plusieurs techniques physico-chimiques telles que l'analyse élémentaire par spectroscopie d'absorption atomique (SAA), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), l'analyse texturale par adsorption-désorption d'azote, les analyses thermodifférentielle (ATD) et thermogravimétrique (ATG). Les données de diffraction des rayons X, haute résolution, ont été utilisées dans l'affinement structural par la méthode de Rietveld pour la description de la structure de la zéolithe X et celles échangées. Cette méthode permet également de déterminer la localisation des cations échangeables (sites cationiques) dans la structure zéolithique. Par la suite, les matériaux zéolithiques ont été mis à contribution dans l'adsorption, en mode discontinu, de deux polluants de classe différente, en phase aqueuse: un pesticide (mercaptobenzothiazole (MBT)) et un métal lourd (le chrome hexavalent Cr(VI)). Une attention particulière a été portée au mécanisme d'interaction entre le polluant et le meilleur adsorbant.

Mots-clés : Zéolithe X, Echange ionique, Cu^{2+} , Caractérisations, Affinement structural, Adsorption.

تعديل الزيوليت X بواسطة كاتيون ثنائي (Cu^{2+})، توصيف، استعمال في الامتزاز ومحاكاة.

ملخص

هذا العمل يتضمن تعديل الزيوليت X بالنحاس بنسب مختلفة واستخدامها كمتز في وسط مائي. التبديل الأيوني يعمل على تحسين الخصائص التركيبية والهيكلية لزيوليت. بعد التبديل تم توصيف العينات الزيوليتية بعدة تقنيات فيزيائية كيميائية مثل تحليل العناصر عن طريق التحليل الطيفي للامتصاص الذري (SAA)، التحليل بالأشعة السينية (DRX)، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR)، التحليل المجهرى للمسح الكهربي (MEB)، التحليل الطيفي للأشعة السينية لانتشار الطاقة (EDX)، التحاليل النسيجية بواسطة ادمصاص وامتزاز النيتروجين، التحليل الحراري التفاضلي (ATD)، والقياسي (ATG)

معطيات الأشعة السينية العالية الدقة استخدمت لاحقاً في التنقيح البنيوي بتقنية ريتفيلد Rietveld لوصف بنية الزيوليت X وتلك المبدلة. هذه الطريقة تسمح كذلك بتحديد موقع الكاتيونات المبدلة (المواقع الكاتيونية) في البنية الزيوليتية.

بعدها، المواد الزيوليتية وضعت في تنافس للامتزاز بنمط غير متواصل في وسط مائي لملوثين من فئتين مختلفتين: مبيد (ماركابتونبانزوتيازول (MBT)) ومعدن ثقيل (الكروم السداسي التكافؤ (Cr (VI)). وقد أولي اهتمام خاص لآلية امتزاز كل ملوث مع أفضل مادة ممتزة.

كلمات السر: الزيوليت X، التبادل الأيوني، Cu^{2+} ، توصيف، التنقيح البنيوي، الامتزاز.

Modification of X zeolite by a bivalent cation (Cu^{2+}), characterization, application in adsorption, and simulation.

Abstract

This work focuses on the ionic exchange of X zeolite by copper at different rates and its use as an adsorbent in aqueous phase. The ionic exchange can improve the textural and structural properties of the zeolite. After exchange, the obtained solids were characterized by several physicochemical techniques such as elemental analysis by atomic absorption spectroscopy (AAS), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX), textural analysis by nitrogen adsorption-desorption, Thermogravimetric Analysis (TGA) and thermogravimetric analysis (TGA).

The high resolution X-ray diffraction data were used in the structural refinement by the Rietveld method for the description of the X zeolite structure. This method also permits to determine the location of exchangeable cations (cationic sites) in the zeolite structure. Subsequently, zeolite materials have been used in the adsorption, in a discontinuous mode in aqueous phase, of two pollutants with different class: a pesticide (mercaptobenzothiazole (MBT)) and a heavy metal (hexavalent chromium Cr(VI)). A particular attention was given to the interaction mechanism between the pollutant and the best adsorbent.

Keywords: X zeolite, ion exchange, Cu^{2+} , characterizations, structural refinement, adsorption.

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1: Classification de quelques zéolithes selon leurs dimensions des pores.....	13
Tableau I.2: Applications des zéolithes dans l'échange ionique.....	15
Tableau I.3 : Fichiers créés par full prof.....	35
Tableau I .4 : Les valeur limites d'émission du chrome.....	40

CHAPITRE II

Tableau II. 1: Condition d'échange ionique	53
Tableau II. 2: Composition élémentaire des matériaux zéolithique.....	55
Tableau II.3: Évolution de la taille des cristallites en fonction du taux d'échange	60
Tableau II. 4: Composition chimique.....	61
Tableau II.5: Principales vibrations IR caractéristiques de la NaX	62
Tableau II. 6: Propriétés texturales des matériaux zéolithiques.....	69

CHAPITRE III

Tableau III. 1: Conditions d'analyse des diagrammes de diffraction de rayon X des zéolithes	78
Tableau III. 2: Données cristallographiques et détails de l'affinement structural de NaX par la méthode de Rietveld.....	82
Tableau III. 3: Données cristallographiques et détails de l'affinement structural de Cu(27)X	82
Tableau III. 4: Données cristallographiques et détails de l'affinement structural de Cu(51)X	83
Tableau III. 5: Données cristallographiques et détails de l'affinement structural de Cu(75)X	83
Tableau III.6: Intensités expérimentales et calculées pour NaX.....	89
Tableau III. 7: Intensités expérimentales et calculées pour Cu(27)X.....	91
Tableau III. 8: Intensités expérimentales et calculées pour Cu(51)X.....	93
Tableau III. 9 Intensités expérimentales et calculées pour Cu(75)X.....	95
Tableau III. 10: Résultats de l'affinement de Rietveld du NaX: positions atomiques et taux d'occupation.....	97
Tableau III. 11: Résultats de l'affinement de Rietveld du Cu(27)X: positions atomiques et taux d'occupation.....	97
Tableau III.12: Résultats de l'affinement de Rietveld du Cu(51)X: positions atomiques et taux d'occupation.....	98

Tableau III.13: Résultats de l'affinement de Rietveld du Cu(75)X: positions atomiques et taux d'occupation.....	98
---	----

Tableau III. 14: Valeurs principales des distances et angles	103
--	-----

CHAPITRE IV

Tableau IV.1: Paramètres opératoires pour l'effet du pH.....	120
--	-----

Tableau IV.2 : Paramètres opératoires de l'étude cinétique.	123
--	-----

Tableau IV.3 : Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre.....	126
--	-----

Tableau IV.4 : Paramètres cinétiques de l'adsorption de MBT selon le modèle.....	127
--	-----

Tableau IV.5 : Paramètres cinétiques du modèle de la diffusion intra-particulaire	129
---	-----

Tableau IV.6 : Paramètres cinétiques du modèle	132
--	-----

Tableau IV.7 : Condition opératoires des isothermes d'adsorption de MBT.....	133
--	-----

Tableau IV.8 : Comparaison avec d'autre adsorbants.....	137
---	-----

Tableau IV.9 : Paramètres du modèle de Langmuir.....	139
--	-----

Tableau IV.10 : Paramètres du modèle de Freundlich	141
--	-----

Tableau IV.11 : Paramètres du modèle DRK.....	143
---	-----

Tableau IV.12: Paramètres du modèle du Redlich-Peterson.....	145
--	-----

Tableau IV.13 : Grandeurs thermodynamiques de l'adsorption de MBT	148
---	-----

Tableau IV.14: Conditions opératoires du l'effet de pH.....	153
---	-----

Tableau IV.15 : Conditions opératoires de l'étude cinétique du chrome hexavalent.	155
--	-----

Tableau IV.16-a: Paramètres des modèles cinétiques de l'adsorption du Cr(VI) par les zéolithes.....	158
---	-----

Tableau IV.16-b: Paramètres des modèles cinétiques de l'adsorption du Cr(VI) par les zéolithes.....	159
---	-----

Tableau IV.17 : Condition opératoires des isothermes d'adsorption du Cr(VI).	161
---	-----

Tableau IV.18 : Comparaison avec d'autre adsorbants.....	164
--	-----

Tableau IV.19 : Paramètres du modèle de Langmuir.....	165
---	-----

Tableau IV.20 : Paramètres du modèle de Freundlich	166
--	-----

Tableau IV.21 : Paramètres du modèle DRK.....	166
---	-----

Tableau IV.22: Paramètres du modèle Redlich-Peterson.....	167
---	-----

Tableau IV.23 : Grandeurs thermodynamiques de l'adsorption du Cr(VI)	170
--	-----

Tableau IV.25: Comparaison des paramètres, modèles et mécanisme d'adsorption des deux polluants.	173
---	-----

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I.1 : Unités de construction primaires (PBU) (combinaison polymérique)	9
Figure I.2: Compensation de charge de la zéolithe X (M^+ : cation de compensation).....	9
Figure I.3: Unités de construction secondaires (SBU) (23 unité répertoriées).. () :fréquence d'apparition	11
Figure I.4: Combinaison périodique de CBU avec d'autres SBU et/ou CBU et formation des zéolithes de différents types structurales.....	12
Figure I.5 : Domaines d'application des zéolithes.....	14
Figure I.6: Représentation atomique de la zéolithe X.....	18
Figure I.7: Composition et structure de la zéolithe X	19
Figure. I.8 : Charpente de la zéolithe X et positions des sites cristallographique.....	21
Figure. I.9: Représentation des sites cristallographique le long du plan (111) de la faujasite .	21
Figure I.10 : Influence de la nature du cation compensateur sur la localisation des cations dans la faujasite déshydratées.....	24
Figure I.11: Schéma exprimant l'expérience de diffraction et la relation de Bragg	26
Figure I.12: La famille de plans réticulaires (hkl) dans la DR X	27
Figure I.13: Facteur d'agitation thermique	29
Figure I.14: Comparaison des profils Gaussien et Lorentzien	31
Figure I.15: Différentes entrées possibles de FULLPROF	34
Figure I.16: Fenêtre d'éditeur PCR (EDPCR)	34
Figure I.17 : Structure chimique du 2-mercaptobenzothiazole (MBT).....	35
Figure I.18: Diagramme de phase pour les espèces de chrome à différents pH et valeurs E...	40

CHAPITRE II

Figure II.1: Diffractogramme de rayon X de la zéolithe X.....	56
Figure II.2: Diffractogramme de rayon X de Cu(27) X	56
Figure II.3: Diffractogramme de rayon X de Cu(51)X.	57
Figure II.4: Diffractogramme de rayon X de Cu(75)X	57
Figure II.5: Diffractogramme de rayon X de Cu(88)X	57
Figure II.6: Diffractogrammes de rayon X de NaX et Cu(x)X	58
Figure II.7: Evolution de la cristallinité en fonction du taux d'échange.....	59
Figure II.8: Spectre infrarouge des échantillons zéolithiques	63

Figure II. 9: Courbes ATD/ATG de NaX (a) et Cu(27)X (b)	65
Figure II. 9: Courbes ATD/ATG de Cu(51)X(c) et Cu(75)X(d).....	66
Figure II. 9: Courbes ATD/ATG de Cu(88)X(e)	67
Figure II.10: Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ à 77 K sur NaX et Cu(x)X	68
Figure II.11-b: Clichés MEB de Cu(27)X.....	70
Figure II.11-a: Clichés MEB de NaX.....	70
Figure II.11-c: Clichés MEB de Cu(51)X.....	70
Figure II.11-e: Clichés MEB de Cu(88)X.....	71
Figure II.11-d: Clichés MEB de Cu(75)X.....	71

CHAPITRE III

Figure III.1: Organigramme présentant les étapes de l'affinement structural	79
Figure III.2: Diagramme issu de l'affinement structural de la zéolithe X	85
Figure III.3: Diagramme issu de l'affinement structural de Cu(27)X	86
Figure III.4: Diagramme issu de l'affinement structural de Cu(51)X	87
Figure III.5: Diagramme issu de l'affinement structural de Cu(75)X	88
Figure III. 6: Vue de la structure de la zéolithe X montrant les sites occupés par le Na ⁺	100
Figure III. 7: Vue de la structure de la Cu(27)X montrant les sites occupés par le Cu ²⁺	100
Figure III. 8: Vue de la structure de la Cu(51)X montrant Les sites occupés par le Cu ²⁺	101
Figure III. 9: Vue de la structure de la Cu(75)X montrant Les sites occupés par le Cu ²⁺	101
Figure III.10: Présentation de la structure de NaX selon différents styles et axes.....	104
Figure III.11: Présentation de la structure de Cu(27) X selon différents styles et axes	105
Figure III. 12: Présentation de la structure de Cu(51)X selon différents styles et axes	106
Figure III.13: Présentation de la structure de Cu(75)X selon différents styles et axes	107
Figure III.14-a: Représentation de la structure de NaX selon l'axe x	108
Figure III.14-b: Projection de la structure de NaX selon le plan (111).....	108
Figure III.15-a: Représentation de la structure de Cu(27)X selon l'axe x.....	109
Figure III.15-b: Projection de la structure de Cu(27)X selon le plan (111).....	109
Figure III.16-a: Représentation de la structure de Cu(51)X selon l'axe x.....	110
Figure III.16-b: Projection de la structure de Cu(51) X selon le plan (111).....	110
Figure III.17-a: Représentation de la structure de Cu(75)X selon l'axe x.....	111
Figure III.17-b: Projection de la structure de Cu(75)X selon le plan (111).....	111
Figure III. 18: Vue de la structure de NaX montrant les tétraèdres	112
Figure III. 19: Vue de la structure de Cu(27)X montrant les tétraèdres.....	112

Figure III.20 : Vue de la structure de Cu(51)X montrant les tétraèdres.....	113
Figure III. 21: Vue de la structure de Cu(75)X montrant les tétraèdres.....	113
Figure III. 22: Présentation de deux mailles élémentaire de la structure Cu(51)X	114
Figure III. 23: Présentation de huit mailles élémentaire de la structure Cu(51)X	114

CHAPITRE IV

Figure IV.1 : Variation de la densité optique du MBT en fonction de la longueur d'onde.	119
Figure IV.2 : Courbe d'étalonnage du MBT, à 310 nm	120
Figure IV.3: Variation de la quantité adsorbée du MBT par NaX et les zéolithes échangées.	122
Figure IV.4: Structures moléculaires des différentes formes de MBT, forme thione (a), forme thiol (b), forme thiolate (c), forme ion thione (d).....	122
Figure IV.5: Variation de la quantité de MBT adsorbée par les zéolithes échangées en fonction du temps à 25 °C.....	124
Figure IV.6: Variation de la quantité de MBT adsorbée par Cu(51)X en fonction du temps et température.....	124
Figure IV.7: Tracé de Q_t en fonction de $t^{1/2}$	128
Figure IV.8. Tracé de Boyd pour l'adsorption de MBT par les zéolithes à 25 °C (a) et par Cu(51)X à différentes températures (b).	131
Figure IV.9 : Isothermes d'adsorption de MBT par NaX et Cu(x)X à différentes températures	135
Figure IV.10 : Affinité d'adsorption de MBT par les zéolithes, à 55 °C	136
Figure IV.11 : Evolution du facteur R_L en fonction de la concentration de MBT initiale.....	140
Figure IV.12. : Isothermes de MBT expérimentales (▲■●) et théoriques d'après le modèle de R-P (⊖) pour les zéolithes	146
Figure IV.13 : Spectres FTIR de Cu(51)X, MBT et du Cu(51)X chargé en MBT	149
Figure IV.14: Schéma DRX du Cu(51)X et du Cu(51)X chargé en MBT.....	150
Figure IV.15 : Mécanisme d'adsorption de MBT sur la zéolithe échangée.....	151
Figure IV.16: Spectre d'absorption de Cr(VI)	152
Figure IV.17: Evolution de la quantité du chrome hexavalent adsorbée par NaX et les zéolithes échangées en fonction du pH.	153
Figure IV. 18: Diagramme des différentes formes de Cr(VI) en fonction du pH [40]	154

Figure IV.19: Evolution de la quantité du Cr(VI) adsorbée en fonction du temps par les zéolithes échangées (a), à différentes température (b) et concentration (c), par le Cu(75)X.	156
Figure IV.20: Tracé du modèle de Boyd pour l'adsorption du chrome hexavalent par les zéolithes à 25°C.	160
Figure IV.21: Isothermes d'adsorption du Cr(VI) par NaX, Cu(51)X et Cu(75)X à 25, 40, et 55°C.	162
Figure IV.22 : Affinité d'adsorption du chrome hexavalent par les zéolithes, à 25 °C	163
Figure IV.23 : Isothermes du Cr(VI) expérimentales (▲■◆) et théoriques d'après le modèle de Freundlich (–) pour les zéolithes.	168
Figure IV.24 : Isothermes du Cr(VI) expérimentales (▲■◆) et théoriques d'après le modèle de Redlich-Peterson (–) pour les zéolithes.	169
Figure IV.25 : Tracé de $\ln k_2$ en fonction de $1/T$	171
Figure IV.26 : Mécanisme d'adsorption du chrome hexavalent par la zéolithe échangée (Cu(75)X).	172

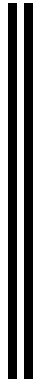
TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	2
BIBLIOGRAPHIE	5
CHAPITRE I : ETAT DE L'ART	8
I.1. GENERALITES SUR LES ZEOLITHES	8
I.1.1. Historique.....	8
I.1.2. Composition chimique et structure des zéolithes.....	8
I.1.3. Classification des zéolithes	12
I.1.4. Propriétés et applications des zéolithes.....	13
I.1.4.1. Echange cationique	14
I.1.4.2. Adsorption.....	15
I.1.4.3. Catalyse.....	16
I.1.4.4. Nouvelles applications	17
I.1.5. Faujasite	17
I.1.5.1. Zéolithe X : Structure et composition chimique	18
I.1.5.2. Sites cristallographiques	20
I.1.6. Echange ionique : principe et propriétés.....	22
I.1.6.2. Cas des cations monovalents	22
I.1.6.3. Cas des cations divalents	23
I.1.6.4. Cas des cations trivalents	24
I.1.6.5. Influence de la nature des cations	24
I.2. DIFFRACTION DES RAYONS X	25
I.2.1. Introduction.....	25
I.2.2. Théorie de diffraction des rayons X.....	25
I.2.3. Conditions de diffraction (Loi de Bragg).....	26
I.2.3.1. Facteur de structure.....	28
I.2.3.2. Facteur d'agitation thermique des atomes	28
I.2.4. Paramètres définissant un profil de raie de diffraction.....	29
I.2.5. Affinement structural des diagrammes de DRX	32
I.2.5.1. Principe de l'affinement structural.....	32
I.2.6. Méthode de Rietveld	33
I.2.7. Logiciel FULLPROF	33

I.2.7.1. Différentes fenêtres du logiciel FULLPROF	34
I.2.7.2. Fichiers créés par FULLPROF	34
I.4. 2-MERCAPTOBENZOTHIAZOLE (MBT)	35
I. 4.1. Structure chimique	35
I.4.2. Propriétés physiques et chimiques [81]	36
I.4.3. Principales utilisations et toxicité	36
I.4.4. Elimination du 2-mercaptobenzothiazole	37
I.5. CHROME HEXAVALENT	38
I.5.1. Utilisation du chrome hexavalent	38
I.5.2. Toxicité	38
I.5.3. Spéciation du chrome.....	39
I.5.4. Seuils de rejets annuels pour les installations industrielles	40
I.6. CONCLUSION.....	41
BIBLIOGRAPHIE	42
CHAPITRE II : ECHANGE IONIQUE ET ETUDE DES PROPRIETES TEXTURALES ET STRUCTURALES	53
II.1. INTRODUCTION	53
II.2. PROTOCOLE DE L'ECHANGE IONIQUE	53
II.3. CARACTERISATIONS.....	53
II.3.1. Analyse élémentaire (SAA).....	54
II. 3.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX)	55
II.3.2.1. Cristallinité	59
II.3.2.2. Taille des cristallites	60
II. 3. 3. Composition chimique.....	61
II. 3.4. Infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)	61
I. 3. 5. Analyses thermogravimétrique (ATG) et thermodifférentielle (ATD).....	63
II. 3. 6. Analyse texturale par adsorption d'azote	67
II.3.7. Microscopie électronique à balayage	69
II.4. CONCLUSION	71
BIBLIOGRAPHIE.....	73
CHAPITRE III : AFFINEMENT STRUCTURAL DES ZEOLITHES PAR LA METHODE DE RIETVELD.....	77
III.1. INTRODUCTION.....	77

III.2. ANALYSE STRUCTURALE PAR LA METHODE DE RIETVELD	77
III.2.1. Conditions expérimentales	77
III.2.2. Principe d'un affinement structural par la méthode de Rietveld.....	78
III.2.3. Facteurs d'accords utilisés dans les méthodes d'affinement	79
III.2.3.1. Facteurs d'accord de profil.....	79
III.2.4. Modèle structural introduit.....	81
III. 3. RESULTATS DE L'AFFINEMENT STRUCTURAL DES ZEOLITHES	81
III.3.1. Données cristallographiques et paramètres de profil	81
III. 3.2. Spectres observés et calculés.....	84
III. 3.3. Comparaison des intensités intégrées obtenues et celles fournies par FullProf	89
III.3.4. Positions atomiques et taux d'occupation.....	96
III. 3. 5. Sites cationiques	99
III.3.7. Description de la structure.....	103
III.4. CONCLUSION	115
BIBLIOGRAPHIE	116
CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHIAZOLE ET DU	
CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES	118
IV.1. INTRODUCTION	118
IV.2. CONDITIONS OPERATOIRES	118
IV.3. ADSORPTION DE MBT	118
IV.3.1. BALAYAGE ET COURBE D'ETALONNAGE.....	119
.....	119
IV.3.2. EFFET DU PH	120
IV.3.3. CINETIQUE D'ADSORPTION	122
IV.3.3.1. Modèle de pseudo-premier ordre	125
IV.3.3.2. Modèle de pseudo-second ordre	126
IV.3.3.3. Modèle de diffusion intra-particulaire	127
IV.3.3.4. Modèle de Boyd.....	129
IV.3.3.5. Modèle d'Elovich.....	132
IV.3.4. ISOTHERMES D'ADSORPTION	133
IV.3.5. AFFINITE D'ADSORPTION.....	136
IV.3.6. COMPARAISON AVEC D'AUTRE ADSORBANTS	136
IV.3.7. DESCRIPTION DES ISOTHERMES	137

IV.3.7.1. Généralités	137
IV.3.7.2. Analyse statistique	138
IV.3.7.3. Modèle de Langmuir	138
IV.3.7.4. Modèle de Freundlich	140
IV.3.7.5. Modèle de DRK (Dubinin-Kaganer-Radushkevick).....	142
IV.3.7.6. Modèle de Redlich-Peterson (R-P)	143
IV.3.8. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES	147
IV.3.9. ANALYSE PAR FTIR APRÈS ADSORPTION DU MBT	148
IV.3.10. ANALYSE STRUCTURALE PAR DRX APRES ADSORPTION DU MBT.....	150
IV.3.11. MECANISME PROPOSE POUR LA RETENTION DU MBT	150
IV.4. ADSORPTION DU CHROME HEXAVALENT	151
VI.4.1. METHODE D'ANALYSE	152
IV.4.2. BALAYAGE	152
IV.4.3. EFFET DE PH.....	153
IV.4.4. ETUDE CINETIQUE	154
IV.4.4.1. Modélisation des données cinétiques	157
IV.4.5. ISOTHERMES D'ADSORPTION	160
IV.4.6. AFFINITE D'ADSORPTION.....	163
IV.4.7. COMPARAISON AVEC D'AUTRE ADSORBANTS	163
IV.4.8. MODELISATION DES ISOTHERMES EXPERIMENTALES	164
IV.4.9. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES	170
IV.4.10. MECANISME PROPOSE POUR LA RETENTION DU CHROME HEXAVALENT.....	170
IV.5. CONCLUSION	172
BIBLIOGRAPHIE	174
CONCLUSION GENERALE.....	181



INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Aujourd'hui, la pollution de l'eau est une préoccupation majeure dans le monde par divers opérateurs (scientifiques, fournisseurs législateurs, associations...). Les conséquences de la pollution de l'eau ne se limitent pas à l'eau et aux écosystèmes eux-mêmes, mais touchent également les humains, les plantes et les animaux qui vivent à proximité. Par conséquent, elle devient un fléau mondial qui entraîne la détérioration de l'environnement, la réduction de la qualité de l'eau et constitue une menace pour la santé [1]. Des recherches menées par l'organisation mondiale de la santé estiment qu'au moins 2 milliards de personnes dans le monde boivent et utilisent de l'eau contaminée [2]. Les métaux lourds, pesticides et les produits pharmaceutiques, provenant des eaux usées municipales et industrielles, sont des exemples de contamination de l'eau qui affectent la durée de vie et la capacité de reproduction des organismes aquatiques [3]. Aujourd'hui le traitement des eaux usées est un remède très efficace pour réduire le problème de pollution. Plusieurs techniques ont été utilisées tels que dégradation, filtration, procédés d'oxydations avancés, échange ionique, procédé membranaire et adsorption. Cette dernière est l'une des méthodes les plus adaptées en utilisant des matériaux très efficaces [4].

Les matériaux poreux ont fait l'objet de nombreuses études au fil des années afin de créer de nouvelles armatures minérales, des cavités plus larges propices à de nouvelles applications industrielles [5]. Une partie de ces recherches s'est concentrée sur le remplacement d'éléments dans la structure du matériau, ce qui a abouti au développement de matériaux performants, dont les zéolithes [6].

Les zéolithes en particulier la zéolithe X, sont des aluminosilicates parfaitement cristallisés constitués des cavités et des canaux de tailles moléculaires [7]. Les zéolithes X avec des propriétés remarquables sont utilisées dans des domaines nombreux et variés tels que l'échange ionique, séparation, catalyse et adsorption [8]. Ces propriétés sont dues au plusieurs raisons : Structure poreuse constituée des cages et des canaux avec des tailles très proches des molécules [9]. L'adaptabilité du centre zéolithique actif le rend utile aussi bien pour la catalyse acide que pour la catalyse basique, la catalyse redox ou la catalyse bifonctionnelle (ex. métal-acide) [10]. La protection de l'environnement et la dépollution des eaux est la raison la plus importante, les zéolithes sont utilisées en plusieurs procédés car elles sont économes en atomes et en énergie [11]. L'introduction des zéolithes dans le domaine essentiel de la catalyse acide industrielle limite les problèmes de corrosion et réduit beaucoup les rejets liés à l'emploi des

INTRODUCTION GENERALE

acides [12]. De plus, des nombreuses recherches sur les zéolithes démontrent qu'elles ne sont pas nocives pour la santé.

Dans les dernières années, les zéolithes ont fait l'objet d'un échange d'ions avec divers cations afin de modifier leurs performances en améliorant leur propriétés texturales et structurales [13]. Cette opération consiste à remplacer un cation dans la structure par un autre cation de source extérieur. La localisation de ces cations après échange et la description de la structure zéolithique est une étude très importante et l'un des paramètres clés à la compréhension des mécanismes d'adsorption et des sélectivités moléculaires. Cette étude peut être réaliser par simulation à travers un affinement structural. La diffraction des rayons X sur poudre est l'un des outils les plus essentiels dans l'affinement structural des matériaux [14]. Plus d'un millier de structures ont été affinées et plus d'une centaine ont été résolues en utilisant la méthode de Rietveld (RM). L'apparition de la méthode de Rietveld en 1969 a été un pas substantiel dans le domaine de la diffraction sur poudre, cette méthode a été appliquée pour quantifier le degré de cristallinité, approfondir l'étude de la structure et pour identifier les sites des cations échangeables [15].

Notre but essentiel dans cette étude est l'échange ionique de la zéolithe X par le cuivre à différents taux et suivi l'introduction du cuivre et sa position (sites cristallographiques) dans la charpente zéolithique en traitant les données des rayon X par affinement structural par la méthode de Rietveld en utilisant le logiciel full prof. Après modification, les zéolithes échangées ont été utilisées comme adsorbants pour l'adsorption de deux polluants différents : un polluant organique azolique qui est le mercaptobenzothiazole (MBT) et un métal lourd qui est le chrome hexavalent (Cr(VI)). Le travail effectué est présenté en quatre chapitres :

Le premier chapitre est une étude bibliographique divisé en trois parties : la première partie est consacrée pour les zéolithes, leurs structures, propriétés et leurs applications. La seconde partie décrit le principe de la diffraction de rayon X, affinement structural, méthode de Rietveld et généralité sur le logiciel Full prof. La troisième partie est dédiée aux deux polluants utilisés (structure, utilisation et toxicité).

Le deuxième chapitre décrit le protocole de l'échange ionique des zéolithes et leurs caractérisations physicochimiques : l'étude structurale sera effectuée par la diffraction des rayons X (DRX), les propriétés vibrationnelles seront étudiées par spectroscopie FTIR, composition chimique par EDX, ainsi que les propriétés texturales par adsorption d'azote à 77K. Enfin la morphologie des cristallites ainsi que les effets de la température obtenus par

INTRODUCTION GENERALE

microscopie électronique à balayage et analyseur thermique ATD-ATG, respectivement, sont également reportés.

Le troisième chapitre regroupe le principe de la méthode de Rietveld, les résultats de l'affinement structural des matériaux et la localisation du cuivre dans la structure zéolithique.

Les résultats expérimentaux et discussions concernant l'application des zéolithes échangées comme adsorbants pour l'adsorption de deux polluants différents le 2-mercaptobenzothiazole (MBT) et le chrome hexavalent Cr(VI) feront l'objet de quatrième chapitre. L'effet du différents paramètres ont été examinés tels que : pH, temps de contact, concentration de l'adsorbat et la température. La modélisation de la cinétique et les isothermes d'adsorption a été effectuée par plusieurs modèles linéaires et non linéaires. Les paramètres thermodynamiques ont été aussi calculés. Une attention particulière a été donnée pour déterminer le mécanisme d'adsorption chaque polluant sur la surface des matériaux zéolithique. Finalement, une conclusion générale résume l'ensemble des résultats trouvés et des perspectives proposées pour des études dans la future.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. Hu, "Pollution control and remediation of rural water resource based on urbanization perspective," *Environmental Technology & Innovation*, vol. 20, p. 101136, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101136>.
- [2] Z. Zhou, J. Liu, N. Zhou, T. Zhang, and H. Zeng, "Does the '10-Point Water Plan' reduce the intensity of industrial water pollution? Quasi-experimental evidence from China," *Journal of Environmental Management*, vol. 295, p. 113048, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113048>.
- [3] M. Li, R. Ramachandran, T. Sakthivel, F. Wang, and Z.-X. Xu, "Siloxene: An advanced metal-free catalyst for efficient photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI) under visible light," *Chemical Engineering Journal*, vol. 421, p. 129728, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129728>.
- [4] M. Khamidun et al., "Adsorption of ammonium from wastewater treatment plant effluents onto the zeolite; A plug-flow column, optimisation, dynamic and isotherms studies," *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, pp. 1–22, Dec. 2020, doi: [10.1080/03067319.2020.1849659](https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1849659).
- [5] Z. Qian, L. Wei, W. Mingyue, and Q. Guansheng, "Application of Amine-Modified Porous Materials for CO₂ Adsorption in Mine Confined Spaces," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 629, no. July, p. 127483, 2021, doi: [10.1016/j.colsurfa.2021.127483](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127483).
- [6] N. Yuan, A. Zhao, Z. Hu, K. Tan, and J. Zhang, "Preparation and application of porous materials from coal gasification slag for wastewater treatment: A review," *Chemosphere*, vol. 287, no. P2, p. 132227, 2021, doi: [10.1016/j.chemosphere.2021.132227](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132227).
- [7] B. Shi, J. Zhao, and Q. Chang, "Green synthesise of fly ash-based zeolite X: a potential microwave absorbent," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, doi: [10.1007/s10854-021-06168-y](https://doi.org/10.1007/s10854-021-06168-y).
- [8] H. R. Wehaidy, M. A. Abdel-Naby, H. M. El-Hennawi, and H. F. Youssef, "Nanoporous Zeolite-X as a new carrier for laccase immobilization and its application in dyes

INTRODUCTION GENERALE

- decolorization,” *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, vol. 19, no. February, p. 101135, 2019, doi: 10.1016/j.bcab.2019.101135.
- [9] E. C. Feinberg, A. L. Huff Chester, P. J. Novak, and M. A. Hillmyer, “Porous Polyethylene-Supported Zeolite Carriers for Improved Wastewater Deammonification,” *ACS ES&T Engineering*, vol. 1, no. 7, pp. 1104–1112, Jul. 2021, doi: 10.1021/acsestengg.1c00077.
- [10] C. Wang et al., “Importance of Zeolite Wettability for Selective Hydrogenation of Furfural over Pd@Zeolite Catalysts,” *ACS Catalysis*, vol. 8, no. 1, pp. 474–481, 2018, doi: 10.1021/acscatal.7b03443.
- [11] J. Szerement, A. Szatanik-Kloc, R. Jarosz, T. Bajda, and M. Mierzwa-Hersztek, “Contemporary applications of natural and synthetic zeolites from fly ash in agriculture and environmental protection,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 311, no. May, p. 127461, 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.127461.
- [12] R. C. P. Oliveira et al., “Performance assessment of a direct borohydride-peroxide fuel cell with Pd- impregnated faujasite X zeolite as anode electrocatalyst Raisa,” *Electrochimica Acta*, pp. 1–36, 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.03.021.
- [13] B. Azambre, M. Chebbi, and A. Hijazi, “Effects of the cation and Si/Al ratio on CH₃I adsorption by faujasite zeolites,” *Chemical Engineering Journal*, no. July, p. 122308, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.122308.
- [14] H. Mellakh, “Approche de la forme des cristallites par la diffraction des rayons X,” Thèse Doctorat, Université constantine 1, 2014.
- [15] K. Yan, Y. Guo, Z. Ma, Z. Zhao, and F. Cheng, “Quantitative analysis of crystalline and amorphous phases in pulverized coal fly ash based on the Rietveld method,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 483, no. September 2017, pp. 37–42, 2018, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.12.043.



CHAPITRE I
ETAT DE L'ART

I.1. GENERALITES SUR LES ZEOLITHES

I.1.1. Historique

Les zéolithes ont été découvertes en 1756 par Cronstedt, un expert en minéralogie de Suède. Cronstedt a découvert dans des roches basaltiques la stilbite, issues d'un processus hydrothermale [1]. La zéolithe est un mot grec zeo et lithos, littéralement signifient pierre qui bout. Pendant près de deux siècles, ceux sont surtout les géologues et les minéralogistes qui se sont intéressés à ces minéraux se trouvant essentiellement dans les régions volcaniques [2].

En 1925, WEIGEL et STEINHOFF remarquent que la zéolithe déshydratée peut adsorber autres molécules que l'eau (alcool...), à condition que le diamètre de ces derniers soit inférieur à celui de leurs canaux ou cavités. Puis en 1942, les travaux de BARRER démontrent l'extraordinaire potentiel des zéolithes dans l'adsorption sélective de certaines molécules et dans la séparation des gaz. La synthèse des zéolithes à taille, structure et porosité contrôlées leur permet d'être utilisées dans une variété d'applications, telles que la catalyse et la séparation des gaz [3].

I.1.2. Composition chimique et structure des zéolithes

D'un point de vue structural, les zéolithes peuvent être définies comme des aluminosilicates qui reposent sur un réseau tridimensionnel infini de tétraèdres AlO_4 et SiO_4 liés les uns aux autres par le partage de tous les oxygènes. Chaque tétraèdre AlO_4 de la structure comporte une charge négative nette qui est équilibrée par un cation supplémentaire de la structure. La structure de la charpente contient des canaux intracristallins ou des vides interconnectés qui sont occupés par les cations qui sont mobiles et les molécules d'eau qui peuvent être évaporées par chauffage. les micropores et les vides occupés par les molécules d'eau éliminées, peuvent constituer 50 % du volume du cristal [4].

Les zéolithes ou tamis moléculaires, sont des solides cristallisés et microporeux de la famille des tectosilicates. Leur structure spécifique est due au combinaison régulière des unités de construction primaire de géométrie tétraédrique (Primary Building Unit, PBU). Les sommets des tétraèdres sont formés par un atome d'oxygène. Chaque atome d'oxygène est relié à deux atomes d'éléments T trivalents ou tétravalents ($T=Si$ ou Al) localisés au centre du tétraèdre (enchaînement O-T-O-T-O) [5] (Figure I.1).

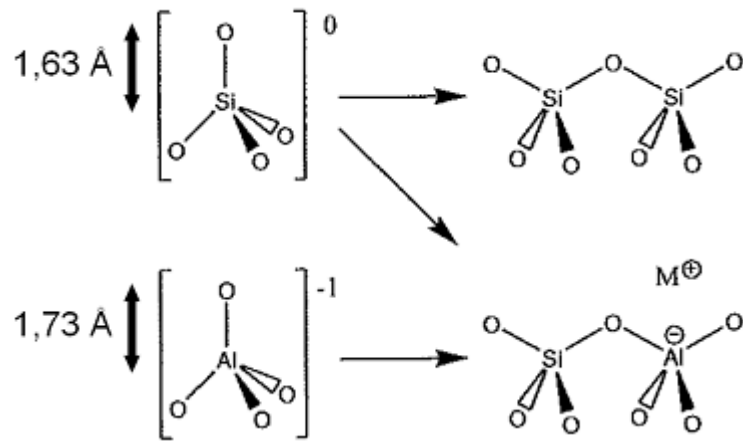


Figure I.1 : Unités de construction primaires (PBU) (combinaison polymérique) [3]

La majorité des zéolithes sont très hydrophiles, et contiennent des molécules d'eau adsorbées. Le rapport entre le nombre d'atomes de silicium et d'aluminium (Si/Al) varie de 1 à ∞ . Le substitution d'un atome de silicium de degré d'oxydation +IV par un atome d'aluminium de degré d'oxydation +III, conduit à un défaut de charge négative. Cette charge négative est compensée par l'introduction d'un cation extrarépente qui ne fait pas partie du réseau cristallin (Figure I. 2). Les cations de compensations sont de nature différents, des cations des alcalino-terreux, des métaux alcalins et de protons ou de transition, on trouve Ba^{2+} , Ca^{+2} , K^+ mais le cation de sodium est le plus courant. Ces cations ont un rôle très important dans la détermination des propriétés des zéolithes et leur applications [6].

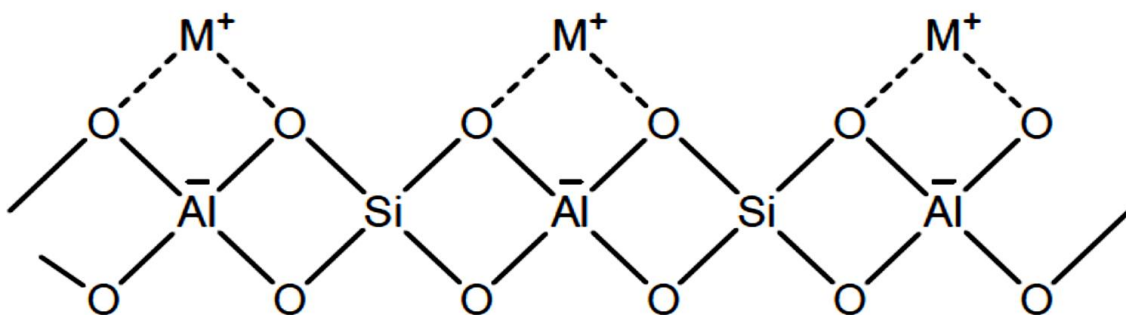


Figure I.2: Compensation de charge de la zéolithe X (M^+ : cation de compensation)

La formule décrivant les trois composants des zéolithes est comme suit [7]:



Où

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

M : le cation compensateur de charge de valence n;

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

Le rapport y/x représente le rapport atomique Si/Al, varie selon le type de zéolithe.

Les tétraèdres tétravalents SiO_4 ne contribuent donc pas à la charge globale de la charpente car ils possèdent une charge électronique nulle. Le rapport atomique Si/Al, déterminant l'acidité intrinsèque de la zéolithe est supérieure à 1 dans tous les cas. L'adjacent de deux tétraèdres AlO_4 comparativement à une alternance de tétraèdres AlO_4^- et SiO_4 conduit à un différentiel d'énergie évalué à 60 kJ/mol [8]. Ce cas est énergétiquement favorable.

Aujourd'hui, une définition a été ajoutée à tout solide microporeux cristallisé constitué d'oxyde de silicium où une partie des atomes de silicium a été remplacée par des éléments trivalents (Al, Fe, B, Ga...), tétravalents (Ge, Ti, Zr...), pentavalents (P, As). Ces solides sont appelés «zéotypes». La combinaison des longueurs et angles de liaison T-O-T variées (Si-O-Si : 145° contre 130° pour Ge-O-Ge) aux différentes SBU (Secondary Building Unit, SBU) conduit à la formation de plusieurs unités de construction secondaires différentes. A titre d'exemple, en 2007, 23 SBU différentes ont été classifiées (Figure I.3) [9].

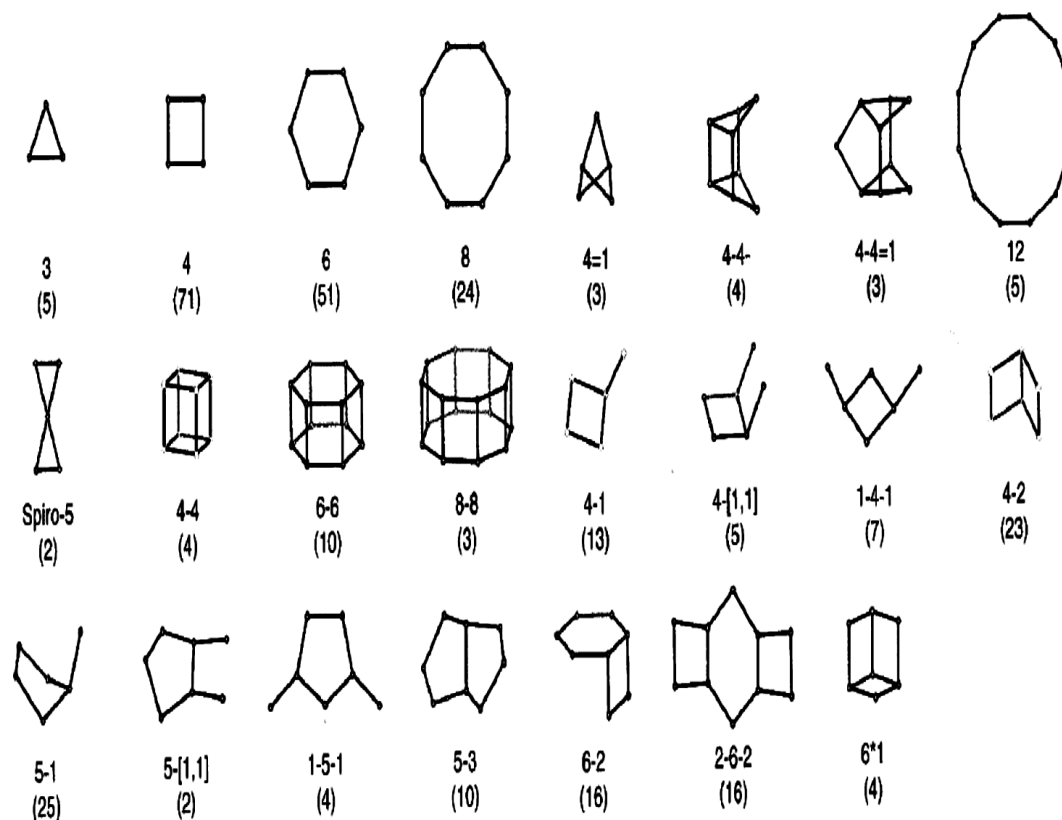


Figure I.3: Unités de construction secondaires (SBU) (23 unités répertoriées).. () : fréquence d'apparition [2]

L'assemblage des unités de construction secondaires entre elles forme une des 47 unités de construction composites (Composite Building Unit, CBU), précurseurs des zéotypes. Au final, La recombinaison périodique de ces CBU avec d'autres SBU et/ou CBU mène à la formation des structures de réseau poreux unique avec de cavités et de canaux aux morphologies et tailles calibrées (0,3-1,5 nm, jusqu'à 2,0 nm dans le cas de métallophosphates ou germanosilicates). Les différentes étapes sont illustrés dans la Figure I.4.

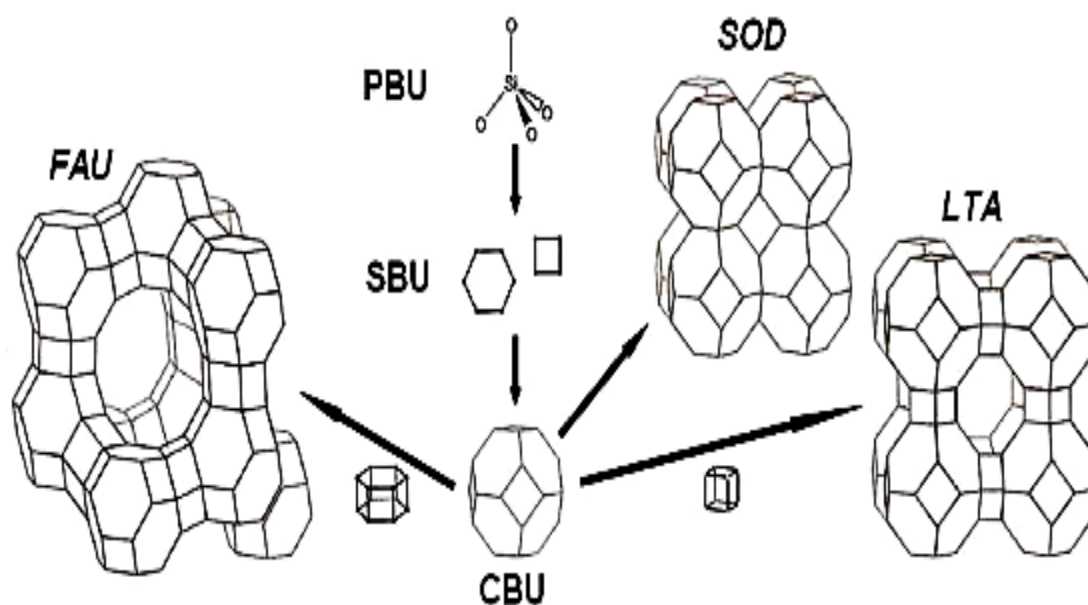


Figure I.4: Combinaison périodique de CBU avec d'autres SBU et/ou CBU et formation des zéolithes de différents types structurales [10]

I.1.3. Classification des zéolithes

La synthèse de nouvelles structures est fortement influencée par les paramètres de synthèse tels que : les sources de réactifs, la nature du structurant utilisé, la composition du gel précurseur, le pH, le mûrissement, la température de cristallisation et l'agitation ou non de l'autoclave durant la synthèse hydrothermale [11].

A chaque topologie de charpente est attribué un code composé de trois lettres proposé par la Commission Structure de l'IZA (International Zeolite Association). Ces codes sont mnémoniques et font référence à une zéolithe existante, naturelle ou synthétique. Par exemple, les équivalents synthétiques de la faujasite sont les zéolithes X et Y et appartiennent au type structural FAU [12]. Actuellement, 231 types de structure zéolithique naturels ou synthétisés ont été découverts. Parmi ces zéolithes on cite quelques familles : la Beta (BEA), la ZSM-5 (MFI), la mordenite (MOR), Clinoptilote (HEU), Chabazite (CHA), Philipsite (PHI)...etc. Lorsque une structure zéolithique comporte des défauts structuraux un astérisque est ajouté devant le code mnémorique et à la suite de ce code un tiret est placé afin d'indiquer que la structure est interrompue [13].

En général, selon les dimensions des ouvertures des pores et le nombre d'atomes T (8, 10 ou 12 atomes) dans les ouvertures les zéolithes peuvent être classées en 4 catégories [14]:

- Zéolithe à petits pores dont les ouvertures sont constituées de six, huit ou neuf tétraèdres (anneaux à 6, 8 et 9 atomes) avec un diamètre du pore d'environ 4 Å.
- Zéolithes à pores moyens constituées de 10 anneaux avec un diamètre de pore de 5-6 Å.
- Zéolithes à grands pores avec des diamètres de 7 Å et des ouvertures à 12 atomes T.
- Zéolithes à pores extra-larges avec plus de 12 anneaux et des pores plus grands que 7 Å. Les exemples de ces types de zéolithes sont les zéolithes CIT-5 (CFI) et ITQ-33.

Le tableau I.1 présente la classification de quelques zéolithes selon les dimensions de leurs pores [15].

Tableau I.1: Classification de quelques zéolithes selon leurs dimensions des pores

Zéolithe à pores	Diamètre des pores (nm)	Exemple de zéolithe	Code	Rapport Si/Al	Nombre d'atomes d'oxygène dans l'anneau
Petits	≤ 0,45	Zéolithe A	LTA	1- 1,5	8
Moyens	0,5 - 0,6	ZSM-5	MFI	7-100	10
Larges	0,65 - 0,75	Zéolithe X	FAU	1- 1,5	12
		Zéolithe Y		1,5 - 3	

I.1.4. Propriétés et applications des zéolithes

Les propriétés remarquables des zéolithes comme la gamme de tailles et de formes de pores existante, cristallinité et compositions chimiques font que ces matériaux ont trouvé une grande place dans différents procédés. La production des zéolithes atteint aujourd'hui 4 millions de tonnes par an dans le monde. Ces matériaux ont des surfaces spécifiques atteignant 900 m²/g, un volume microporeux de 0,3 cm³/g et une bonne stabilité thermique à des températures plus que 700 °C [16]. L'acidité intrinsèque du matériau et la polarité également sont dirigées par le rapport Si/Al [17]. Une dernière propriété il s'agit de leur densité de squelette (Framework Density, FD) qui différencie les zéotypes des autres matériaux. La densité de squelette est le nombre d'atomes T compris dans 1000 Å. Pour les structures les plus ouvertes de zéolithe, la valeur de la densité de squelette (FD) varie de 12,1 à 20,6. Par contre, les phases denses possèdent une FD supérieure à 21. Cette valeur n'est pas nécessairement proportionnelle à la taille des ouvertures de pores mais dépend du volume poreux du matériau [18].

Plusieurs types de zéolithes de structures et de compositions différentes sont disponibles dans le commerce et utilisées pour un certain nombre d'applications environnementales et industrielles, y compris la catalyse, l'échange d'ions et dans les procédés de stockage (adsorption) et de séparation [19] (Figure I.5).

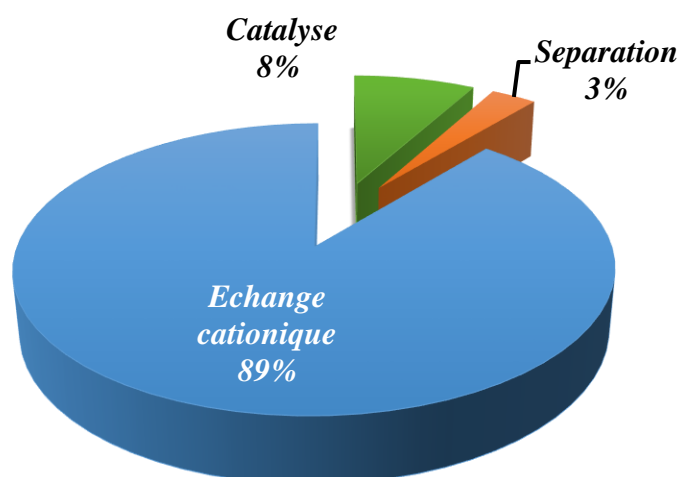


Figure I.5 : Domaines d'application des zéolithes[20]

I.1.4.1. Echange cationique

Opération possible consiste à échanger le cation de compensation par un autre cation. Les zéolithes sont utilisées comme adoucissant dans les lessives en substituant les ions Mg^{2+} et Ca^{2+} par les ions Na^+ , pour cette application la taille des cristaux des zéolithes optimale est entre 3 à 4 μm [5]. L'opération d'échange représente une voie facile pour améliorer les propriétés des zéolithes. La position, le nombre et la taille des cations interchangeables présents dans la structure de zéolithe modifient les propriétés d'adsorption et catalytiques de ces matériaux en influant sur le diamètre et la forme des pores [21].

Dans le domaine de l'échange cationique, les principales utilisations des zéolithes sont regroupées dans le tableau I.2

Tableau I.2: Applications des zéolithes dans l'échange ionique [22]

Applications	Zéolithes (type structural)	Rôles
Détergence	Zéolithe A(LTA)	Adoucissement de l'eau
	Zéolithe P (GIS)	
Traitement des effluents nucléaire	Modernite (MOR)	Rétention: $^{137}\text{Cs}^+$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$
	Clinoptilote (HEU)	
Traitement des eaux usées	Clinoptilote (HEU)	Rétention : NH^{4+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}
	Philipsite PHI)	
	Chabazite (CHA)	
Agriculture	Clinoptilote (HEU)	Régulateur de pH
	Philipsite PHI)	
	Chabazite (CHA)	

I.1.4.2. Adsorption

Les zéolithes sont des adsorbants microporeux avec des caractéristiques spécifiques telles que : un grand volume poreux, des fenêtres de dimension constante et uniforme, hydrophobicité variée en fonction du Si/Al, la sélectivité à l'entrée des pores de taille fixe et au niveau des cages internes lorsqu'elles sont présentes [23].

La première utilisation des zéolithes a été à 1955 dans le séchage de gaz naturel et de gaz réfrigérants. Le séchage se fait par interactions dipolaires entre les molécules de gaz et la zéolithe, ces molécules de taille adéquate entrent dans les pores et restent dans les cavités.

La sélectivité de taille et/ou de forme de la part des zéolithes est utilisée lors des procédés de séparation entre les hydrocarbures et les gaz [24]. La modélisation de cette sélectivité est possible en variant la taille des pores et des cavités, c'est à dire lors de la synthèse, on joue sur la nature du cation structurant.

Les réactions catalytiques et la séparation par adsorption nécessitent la diffusion des molécules à l'intérieur des micropores des zéolithes (la majorité des sites actifs sont situés dans les micropores). Seulement les micropores ayant des ouvertures assez larges sont généralement considérés pour la diffusion [25].

Les propriétés remarquables des zéolithes en adsorption sont mises à profit pour séparer les différentes fractions pétrolières dans l'industrie du pétrole. Nombreuses applications sont considérées [26]:

- Séchage des gaz et des liquides ;
- Séparation d'hydrocarbures paraffiniques normaux dans un mélange ;
- Séparation d'un mélange méta xylène et de para sur la zéolithe HZSM-5 ;
- Stockage de l'énergie solaire ;
- Séparation de l'oxygène de l'air et de l'azote sur la zéolithe Li-LSX.

De plus, les zéolithes sont notamment utilisées [27]:

- Pour le séchage de solvants, la conservation de produits à l'abri de l'eau ;
- Dans les circuits d'air conditionné, les systèmes de freins des automobiles, les doubles vitrages, les réfrigérants ;
- Dans les procédés de production d'oxygène à partir de l'air ;
- Purification des gaz par la NaX (élimination de CO₂, de H₂S,...);

I.1.4.3. Catalyse

Dans l'industrie pétrolière et chimique, la catalyse hétérogène est très importante, plusieurs catalyseurs zéolithiques sont employés. En catalyse, l'utilisation des zéolithes est liée à :

- La présence des sites acides dans la microporosité (zéolithes protonées).
- La sélectivité supplémentaire ou sélectivité de forme créée par la forme et la taille de canaux, cages et ouvertures de pores.
- La possibilité de modifier facilement leur morphologie, leur porosité, leur composition... etc. [22]

En jouant sur la nature et la quantité de l'élément de substitution du silicium, ainsi que la substitution partielle du silicium par le titane confère aux zéolithes des propriétés d'oxydo-réduction qui sont très recherchées en chimie fine. Les ions des métaux de transition possèdent des propriétés catalytiques, qui peuvent être combinées à celles des zéolithes et créer ainsi des catalyseurs plus actifs. De nombreux métaux, comme Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zr et Sn ont été incorporés dans les silicalites, zéolithes, AlPO et SAPO [28].

Les zéolithes sont utilisées dans plusieurs processus de catalyse hétérogène [29]:

- La transformation du méthanol en hydrocarbures sur ZSM-5 (MFI) ;
- Applications en hydrocraquage et hydro-isomérisation ou catalyse bifonctionnelle ;

- L'isomérisation des xylènes sur ZSM-5 (MFI), mordenite (MOR) et FER ;
- Réduction des NOX sur des zéolithes à base de métaux (CuY et CuZSM-5) ;
- Epoxydation des oléfines, oxydation du phénol sur TS1 en hydroquinone;

Il reste à noter que les zéolithes présentent certaines limites par rapport à d'autres catalyseurs malgré une meilleure sélectivité. En effet, des réactions catalytiques peuvent se produire dans les pores et à la surface externe des zéolithes. Par conséquent, ces réactions mènent à la diminution de leur sélectivité ainsi qu'à l'obstruction des pores, empêchant l'accès des réactifs à l'intérieur des micropores [30].

I.1.4.4. Nouvelles applications

Nouvelles applications ont été récemment données aux zéolithes, ces derniers restent aujourd'hui limités sauf quelques cas particuliers. Les zéolithes peuvent être utilisées comme :

- Des matériaux poreux et hydrophobes pour le stockage d'énergie par introduction d'eau à pression élevée. Selon l'ouverture des pores, jusqu'à 15 J.g^{-1} peuvent être stockés de manière réversible à l'intérieur d'une zéolithe [31].
- Supports zéolithiques du TiO_2 pour la photocatalyse des semi-conducteurs [32].

Généralement, les nouvelles applications cités ci-dessus exigent de nouvelles zéolithes avec des tailles et des morphologies bien contrôlées pour améliorer les procédés industriels existant [7].

I.1.5. Faujasite

Le nom de faujasite revient au vulcanologue et géologue français de Saint Fond (1741-1819): Barthelemy Faujas. La faujasite est désignée par le code international « FAU », c'est un alumino-silicate nanoporeux avec une maille cubique et une stabilité thermique très haute [33]. Il existe deux familles principales de faujasite, « X » et « Y ». La faujacite existe peu à l'état naturel, c'est pourquoi de plusieurs voies de synthèse ont été développées. Le rapport Si/Al des faujacites varie entre 1 et 2,7 (de 50 à 96 Al/maille). Des zéolithes qui possèdent un nombre moins important d'atomes d'aluminium peuvent être synthétisées par des procédés de désalumination, (cations extracharpentes). Ce type de processus conduit à la formation de plusieurs défauts dans la structure. A ce jour Aucune faujasite purement silice n'a été synthétisée [34]. La distinction entre la zéolithe X et Y est basée sur la composition chimique

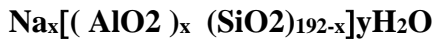
de la charpente aluminosilicate ou par leur rapport Si/Al en terme plus courant. Pour la zéolithe X le rapport est entre 1 et 1,5, alors que dans la Y il est supérieur de 1,5 [35].

Dans notre travail, nous sommes intéressés principalement à la zéolithe X. Ce type de zéolithe a été énormément étudiée théoriquement et expérimentalement en raison de leurs applications dans les divers procédés.

I.1.5.1. Zéolithe X : Structure et composition chimique

La zéolithe X, ou 13X (diamètre de supercage est de 13 Å), noté également NaX (cation de compensation sodium (Na)) sont des aluminosilicates parfaitement cristallisés constituées des cavités et des canaux de tailles moléculaires (Figure I.6). Comme les autres zéolithes, la zéolithe X est composée de tétraèdres SiO₄ et AlO₄⁻ liés par leurs atomes d'oxygène [2].

A l'état déshydraté, la formule de la maille élémentaire de la zéolithe X comme suit:



Où :

x : Compris entre 77 et 96 ($1 < \text{Si}/\text{Al} < 1,5$), représente le nombre d'Al par unité de maille.

y: Représente le nombre de molécules d'eau d'hydratation.

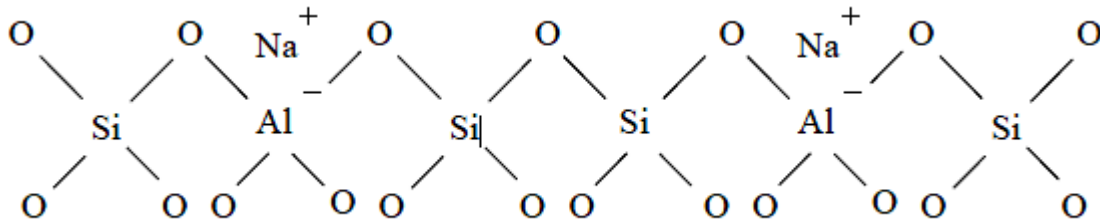


Figure I.6: Représentation atomique de la zéolithe X[36]

La structure de la zéolithe X comporte plusieurs unités secondaires(Figure I.7), on peut alors définir [37]:

- ❖ Fenêtres tétraogales, constituée de de 4 oxygènes au milieu de chaque côté des arêtes et de 4 T-atomes au sommet du tétraèdre.
- ❖ Fenêtres hexagonales situées entre une supercage et une cage sodalite. Chaque fenêtre est constituée de 6 oxygènes et 6 T-atomes. Leur diamètre est d'environ 2,5-2,6 Å. Pour que les molécules pénètrent dans les cages sodalites il faut qu'elle traverse ces fenêtres.
- ❖ Supercages ou cages α avec un diamètre de 12,5-13 Å et de 850 Å³ de volume, ce qui accède l'accès à de plusieurs molécules. Chaque supercage est connectée via une fenêtre

dodécagonale (de diamètre 7,5 Å) à quatre autres supercages, créant un tétraèdre. La cage α est connectée à quatre cages β à travers une fenêtre hexagonale.

- ❖ Cages sodalites ou cage β son diamètre est de l'ordre de 5-6,6 Å et un volume de 160 Å³. Ces cages sont liées à quatre autres cages sodalites à travers un prisme hexagonal. Les molécules pénètrent dans la cage sodalite à partir des supercages en traversant une fenêtre hexagonale. Cette fenêtre bloque les molécules partiellement petites comme le méthanol et les molécules d'hydrocarbures. Elles sont accessibles aux molécules d'eau.
- ❖ Prisme hexagonal reliant deux cages sodalites. Il est composé de deux hexagones de T-atomes reliés entre eux par des ponts d'oxygène lié à un T-atome de chaque hexagone.

La maille élémentaire de la zéolithe X est composée de 192 tétraèdres, elle comporte huit cages β et seize prismes hexagonaux, formant une structure cubique faces centrées et un groupe d'espace Fd-3m. Les paramètre de maille sont entre 24,2 et 24,8 Å selon les cations de compensation et le nombre d'aluminium [38].

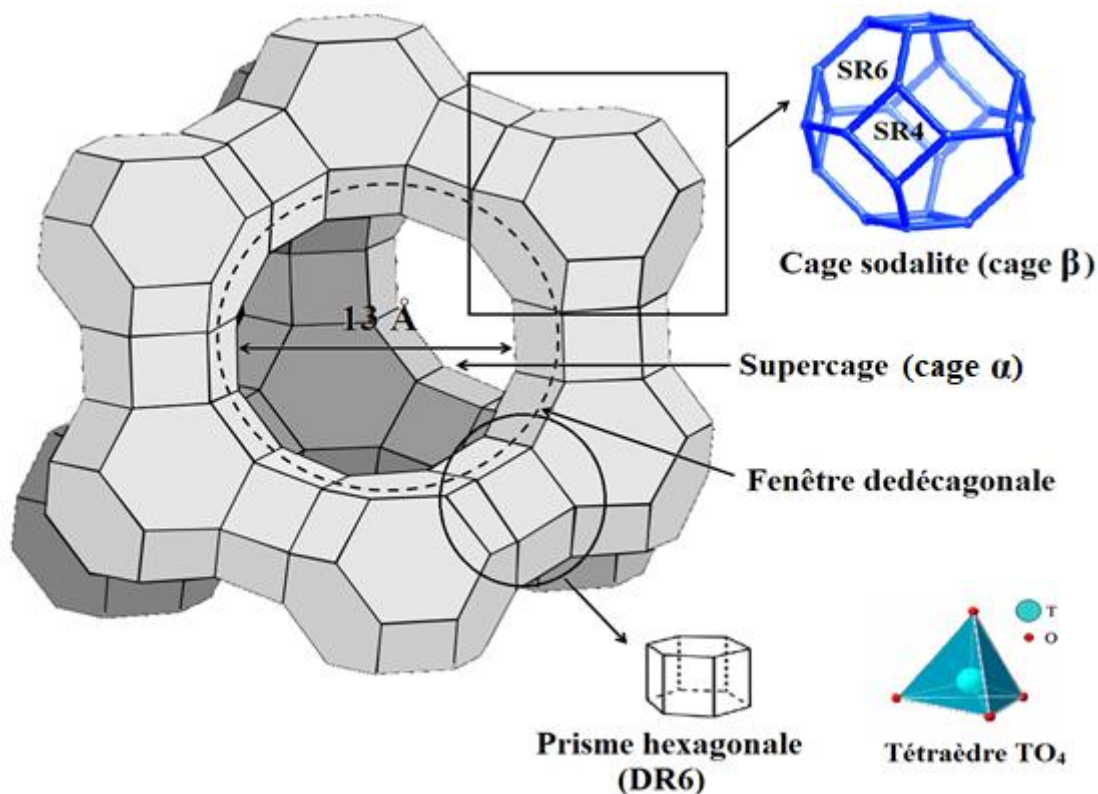


Figure I.7: Composition et structure de la zéolithe X

I.1.5.2. Sites cristallographiques

Les zéolithes possèdent des propriétés catalytiques, de séparation et d'adsorption proviennent fortement de la présence des cations extra-réseau mais aussi de leur topologie. Les types de sites occupés et les taux d'occupation sont influencés par plusieurs facteurs tels que la nature des cations, le rapport Si/Al de la zéolithe, l'environnement local autour des sites, la distribution d'Al dans le réseau, la méthode de synthèse de la zéolithe, la température, la sélectivité du procédé d'échange ainsi que l'existence d'impuretés à l'intérieur de la zéolithe [39].

D'autre part, plusieurs études expérimentales et théoriques antérieures ont prouvé que lorsque des molécules sont adsorbées par la zéolithe, un réarrangement dans la distribution des cations est attendu avec un mouvement plus ou moins important selon la force et la nature de l'interaction cation–adsorbat [40].

Neuf sites ou positions cristallographiques ont été identifiées dans le cas de la faujasite, [41] (Figure I.8,9):

- Site I: localisé sur l'axe d'ordre 3 au milieu du prisme hexagonal. La maille contient 16 sites I. Le cation occupant ce site est connecté à 6 atomes d'oxygène.
- Site I': localisé dans une cage sodalite adjacente à une fenêtre hexagonale séparant une cage sodalite et un prisme hexagonal (ce site est sur l'axe d'ordre 3). Il y a 32 sites I' par maille et le cation occupé par ce site est tri-coordonné.
- Site II: localisé sur l'axe d'ordre 3 dans une supercage voisine à une fenêtre hexagonale séparant une supercage et une cage sodalite. Il existe 32 sites II par maille et le cation occupé par ce site est tri-coordonné aussi.
- Site II': localisé sur l'axe d'ordre 3 dans une cage sodalite voisine à une fenêtre hexagonale séparant une supercage et une cage sodalite. Il y a 32 sites II' par maille et le cation occupé par ce site est tri-coordonné.
- Site III: localisé dans une supercage face d'une fenêtre carrée d'une cage sodalite. Il existe 48 sites III par maille et le cation occupé par ce site est bicoordonné.
- Site III': localisé dans la supercage auprès d'une fenêtre carrée d'un prisme hexagonal, Il existe 96 sites III' par maille et le cation occupé par ce site est bicoordonné aussi.
- Site U : localisé au milieu de la cage sodalite, il y a 8 sites par maille.
- Site IV : localisé au centre des supercages, Il est au nombre de 8 par maille aussi.

- Site V : localisé au centre de la fenêtre dodécagonale, cette dernière sépare deux supercages, Il est au nombre de 8 par maille.

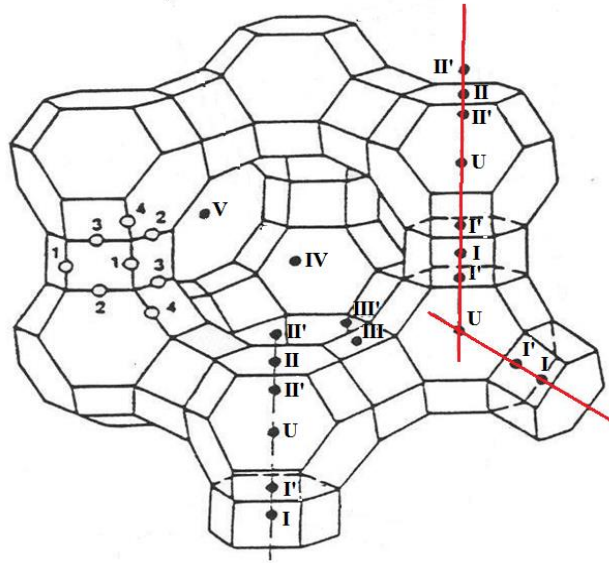


Figure. I.8 : Charpente de la zéolithe X et positions des sites cristallographique[42]

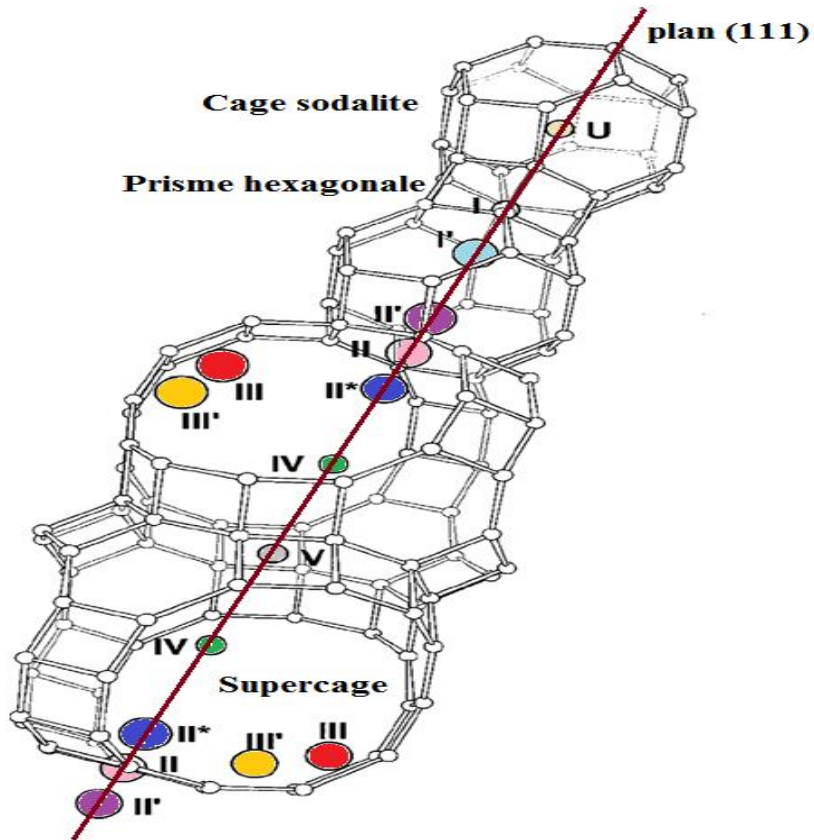


Figure. I.9: Représentation des sites cristallographique le long du plan (111) de la faujasite [43]

En raison du nombre limité de cations, ces sites ne peuvent pas être occupés tous au même temps. D'autre part, quelques dispositions sont impossibles en raison d'effet répulsif entre les cations. De plus, à l'intérieur de la zéolithe les cations ont une certaine mobilité et leur distribution est en fonction de plusieurs facteurs comme le degré d'hydratation, l'existence de molécules adsorbées, la température et l'échange cationique [44], [45].

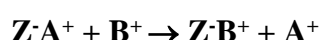
I.1.6. Echange ionique : principe et propriétés

Depuis quelques années, l'étude de l'échange ionique dans les zéolithes suscite de nouveau un intérêt croissant en raison de leurs multiples applications. L'échange ionique dans une zéolithe est une opération qui consiste à remplacer tout ou une partie des cations structuraux par d'autres cations de valences différentes c.-à-d. des ions fixés sur la surface de la zéolithe par d'autres ions de source extérieure.

Le procédé le plus utilisé est l'échange hydrothermal, il s'agit de mettre en contact la zéolithe et une solution aqueuse d'un sel de cation à introduire. Le mélange est maintenu sous agitation pendant certain temps à une température donnée. La zéolithe échangée est séparée de la phase aqueuse par filtration, lavée par l'eau déminéralisée et séchée. La zéolithe et/ou la phase aqueuse sont analysées pour déterminer le taux d'échange et pour assurer l'opération d'échange [46]. Dans cette étude, nos échantillons zéolithiques sont préparés en utilisant ce mode d'échange.

Le phénomène d'échange ionique qui se fait dans le matériaux est en fonction de plusieurs facteurs tels que le taux d'échange, la capacité d'échange et la sélectivité [10].

L'échange ionique est exprimé par la réaction suivante :



A⁺ : représente l'ion échangeable de la zéolithe,

B⁺ : représente le cation à introduire présent dans la solution du sel.

Les anions présents dans la solution ne contribuent pas dans la réaction d'échange

I.1.6.2. Cas des cations monovalents

Les études de Sherry concernant l'échange ionique [47] de la zéolithe Na₈₆X, ont prouvé que la sélectivité dépend du taux d'échange des cations alcalins. Ils ont trouvé que la sélectivité d'échange pour les ions monovalents pour un taux d'échange inférieur à 40 %, suit cet ordre: Ag >> Cs > Rb > K > Li. Les sites cationiques disponibles à l'intérieur des supercages les plus accessibles à cette série sont les sites III et IV.

Les sites I et II sont mise en contribution lorsque le taux d'échange supérieur à 50%, la sélectivité évolue comme suit :

Ag >> K >Rb> Cs > Li. Cette inversion est attribuée à la difficulté d'échanger les cations de site I. De plus, les ions Cs⁺ et Rb⁺ ne peuvent pas franchir à cause de leur taille ce qui conduit à un échange incomplet [48].

L'affinité pour les ions Ag⁺ beaucoup plus grande de la zéolithe NaX est probablement due à la préférence de la charpente zéolithique pour les cations les plus polarisables, c'est à dire lorsque la charge négative supportée par cette charpente est importante ces cations seront plus déformables, cas de la zéolithe 13X [49].

Plusieurs études ont été prédestinés à la distribution des cations monovalents, particulièrement les alcalins dans la zéolithe X. Pour une zéolithe X déshydratée échangée par les ions Li⁺, toutes les positions I' et II sont occupés par 65 cations de Li⁺, les autres cations ne sont pas localisés. Pour une zéolithe X hydratée échangée par les ions K⁺, presque la totalité est échangée, les résultats montrent que 23 se répartissent dans les sites II et 9 K⁺ occupent les sites I. De même, les cation K⁺ préfèrent les sites I' et II dans le cas des zéolithe X déshydratée. Les différentes recherches réalisées sur la zéolithe X échangée par des cations monovalents, ont permis de trouver un principe général, les cations préfèrent se localisent dans les sites selon l'ordre décroissant suivant: I > II > III [50], [51].

I.1.6.3. Cas des cations divalents

L'échange ionique de la zéolithe NaX par le Ca²⁺ se fait en deux étapes : 1^{ère} étape rapide où environ 82 à 85 % des Na⁺ sont échangés. La 2^{ème} une étape lente où l'échange est total pendant 4 jours, dans cette étape le remplacement des ions Na⁺ se fait dans les cages sodalite. Dans le cas du Baryum, l'échange est incomplet, les ions Ba²⁺ ne peuvent pas traverser l'anneau hexagonal car leur rayon ionique est élevé,

Récapitulant les différents résultats trouvés pour la zéolithe X déshydratée échangée par les cations divalents.

- Les cations peuvent se localise dans les sites I', II et II' avec une symétrie tétraédrique en tenant une partie de l'eau.
- Les cations préfèrent les sites I avec une symétrie octaédrique.
- Lorsque la déshydratation est élevé, les cation sont migrés vers les sites I [52].

I.1.6.4. Cas des cations trivalents

A propos la zéolithe X, la distribution des cations trivalents dans la charpente zéolithique a été peu étudiée. Cependant l'étude spectroscopique a montré que les cations Ce^{3+} et La^{3+} , se localisent à l'intérieur de la cage sodalite, inversement au cation Y^{3+} qui occupe des sites à l'intérieur de la supercage. L'occupation préférentielle de ces sites par les ions La^{3+} a été aussi remarquable dans le cas de la zéolithe NaY [53].

I.1.6.5. Influence de la nature des cations

Un exemple de l'influence de la nature du cation compensateur sur la localisation des cations sur les divers sites disponibles dans la faujasite Y déshydratée (figure I.10).

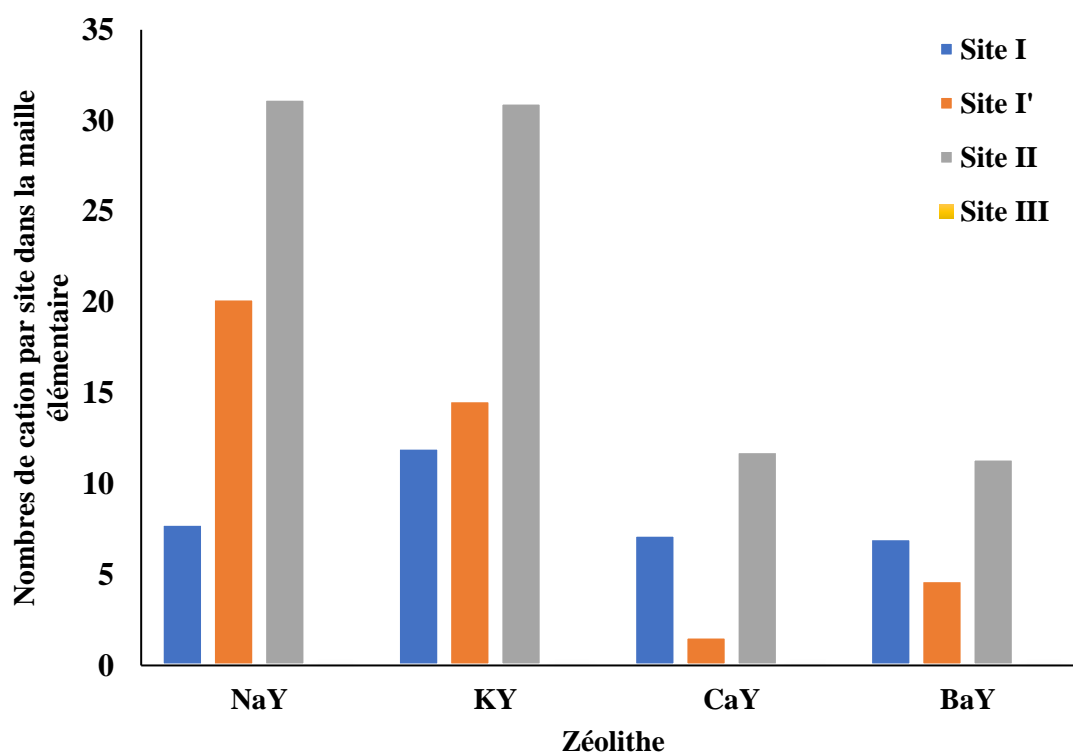


Figure I.10 : Influence de la nature du cation compensateur sur la localisation des cations dans la faujasite déshydratées [54]

Pour les cations monovalents, nous remarquons que l'élévation de la taille des cations favorise le remplissage des site I, et pour les cations divalents des sites I', par conséquent l'occupation des sites II de la supercage est diminuer.

I.2. DIFFRACTION DES RAYONS X

I.2.1. Introduction

La diffraction des rayons X est une technique très puissante pour l'investigation des solides cristallins. La diffraction se produit lorsque des ondes de rayons X, de neutrons ou d'électrons traversent des réseaux cristallins périodiques, générant des motifs. A l'aide de cette analyse, on peut avoir des informations microstructurales et structurales. La diffraction des rayons X (DRX) sur poudre est une analyse très courante, qui peut donner aux chercheurs des informations sur la structure des matériaux lorsque ces motifs sont analysés et interprétés. Lorsqu'une résolution plus élevée est nécessaire, on utilise généralement un rayonnement synchrotron puissant qui fournit des informations détaillées grâce à une luminosité plus élevée, mais qui constitue une ressource limitée à cause de la forte demande et de sa disponibilité. La diffraction des rayons X sur poudre à haute résolution (HR-XRD) est utilisée pour obtenir des détails structurales dans des systèmes cristallins complexes au lieu de la DRX de laboratoire [55].

Pour l'étude d'un échantillon solide cristallisé, la technique de diffraction des rayons X est une analyse idéale. Chaque pic de diffraction (diffractogrammes) caractérise une phase cristalline.

I.2.2. Théorie de diffraction des rayons X

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques similaires (EM) à la lumière visible, la différence est que la longueur d'onde est très courte ($\sim 0,1-3,0 \text{ \AA}$). Lorsque les rayons X interagissent avec un atome, les ondes peuvent être diffusées par le nuage d'électrons de l'atome selon la théorie EM [56]. Lorsqu'un rayon X monochromatique est incident sur un monocristal, il sera diffusé par l'arrangement régulier des atomes ou des molécules dans le cristal, donnant lieu à une interférence des ondes. Tout comme un réseau de lumière visible d'une seule couleur qui produit des bandes sombres et claires, l'interférence des rayons X est nommée "diffraction". Si le cristal est orienté de façon particulière par rapport au faisceau et si un détecteur d'imagerie est utilisé, il est possible d'observer un motif de points brillants, qui est propre à la structure du cristal. Un faisceau de rayons X entrant sera réfléchi par tous les atomes du réseau, chaque atome du réseau agissant comme un radiateur (figure I.11). La différence de trajet entre les ondes réfléchies par les plans cristallins adjacents du réseau provoque des interférences constructives et destructives [57].

I.2.3. Conditions de diffraction (Loi de Bragg)

Lors d'une expérience de diffraction, le faisceau de rayons X incident (de longueur d'onde λ) est appliqué sur un matériau. Chaque famille de plans atomiques diffracte ce faisceau en créant un angle d'incidence appelée angle de Bragg qui vérifie la condition de Bragg. Lorsqu'on s'éloigne de cet angle de Bragg, l'intensité décroît. Le résultat fourni sera des intensités captées en différents angles d'incidence 2θ des R.. L'expression qui relie la distance entre deux plans successifs d'une famille de plan (hkl) d_{hkl} et l'angle de diffraction 2θ de cette même famille est la relation de Bragg (Equation I-1) [58].

$$2d_{hkl}\sin(\theta_{hkl}) = \lambda \tag{I-1}$$

Où:

d_{hkl} : désigne la distance réticulaire des plans (hkl) ;

λ : désigne la longueur d'onde approprié au faisceau utilisé;

$2\theta_{hkl}$: désigne l'angle de diffraction du raie hkl.

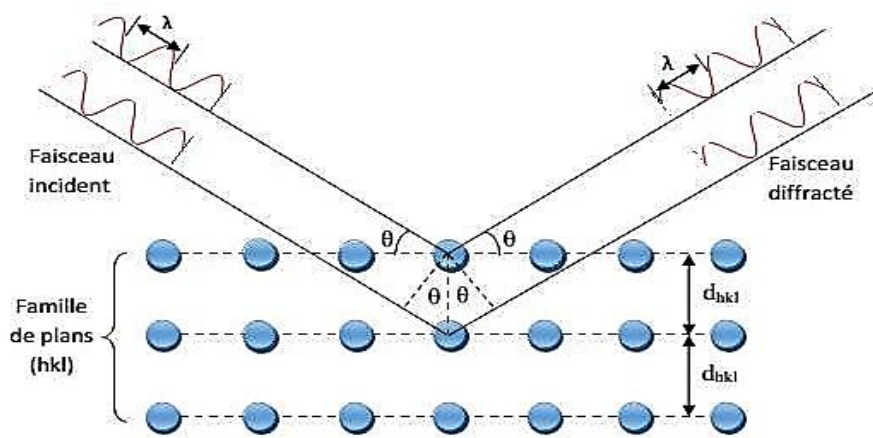


Figure I.11: Schéma exprimant l'expérience de diffraction et la relation de Bragg [59]

La configuration d'interférence est produite dans l'espace réciproque, elle est utilisée pour trouver la structure d'un échantillon cristallin de l'espace réel, en utilisant des techniques comme le raffinement de Rietveld. Dans la réalité, les plans sont présents en trois dimensions, donc la définition des plans utilise les indices de Miller (Figure I.12). L'axe est généralement défini dans la direction des vecteurs a, b, c du réseau avec a,b,c les paramètres de maille α, β, γ sont les angles entre les trois vecteurs unitaires. L'indice de Miller (hkl) est défini comme l'inverse

de l'intersection avec chaque axe. Chaque distance interplanaire en espace réel d_{hkl} est définie en fonction de h, k, l, et les coordonnées en espace réciproque [60]. La formule est donnée par :

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|ha+kb+lc|} \quad (\text{I-2})$$

L'espacement du réseau d_{hkl} pour un système cubique peut être défini comme suit :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (\text{I-3})$$

Dans les autres systèmes, le paramètre d'angle α, β, γ doit également être incorporé. Dans ces cas, les expressions pour d_{hkl} seront beaucoup plus complexes, mais sont données dans les manuels de cristallographie élémentaire [61].

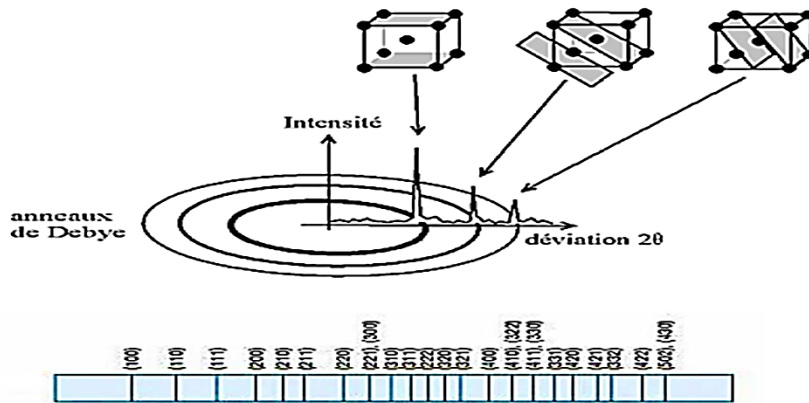


Figure I.12: La famille de plans réticulaires (hkl) dans la DR X [59]

L'équation de Bragg est utile pour indexer les pics de diffraction ou les réflexions, ce qui permet à trouver le réseau et la symétrie des cristaux. Cependant, les intensités des pics de Bragg mesurés sur un échantillon sont très importantes pour déterminer les détails structuraux (coordonnées atomiques, facteurs de température et taux d'occupation) [62]. L'intensité (I) peut être prédite comme suit :

$$I_{hkl} = k|F_{hkl}|^2 e^{-2M} p[LP]A(\theta) \quad (\text{I-4})$$

Avec :

K : constante d'échelle,

F_{hkl} : facteur de structure,

e^{-2M} : terme de température, où $M = B_n(\sin \theta_B/\lambda)^2$ et B_n présente un facteur de température isotrope (Debye-Waller) de l'atome n,

p : facteur de multiplicité,

LP : facteur de Lorentz-polarisation factor (géométrique),

$A(\theta)$: facteur d'absorption de l'échantillon,

I.2.3.1. Facteur de structure

Le facteur de structure représente la somme de la totalité des contributions atomiques indiqués par leur déphasage φ_j , ce dernier dépend de la position de l'atome j dans la maille élémentaire. Le facteur de structure F_{hkl} , est donné par la formule suivante [63]:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j g_j \exp i\varphi_j \quad (\text{I-5})$$

N : signifie le nombre d'atomes par maille élémentaire ;

f_j : signifie le facteur de diffusion de l'atome j;

g_j : taux d'occupation du site;

φ_j : signifie le déphasage entre les divers atomes de la maille donné par l'expression :

$$\varphi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (\text{I-6})$$

Le facteur de structure s'écrit alors :

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j g_j \exp i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (\text{I-7})$$

I.2.3.2. Facteur d'agitation thermique des atomes

Les vibrations d'origine thermique des atomes aux alentours de leurs positions d'équilibre à l'intérieur de la maille peuvent réduire l'amplitude du facteur de structure (Figure I.13). En général, chaque atome d'une structure vibre d'une manière anisotrope. Afin de simplifier une vibration isotrope est considérée. Le facteur de déplacement atomique est donné par l'expression suivante [64]:

$$f_{j,\theta} = \exp(-B_j(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2})) \quad (\text{I-8})$$

Où :

B_j : représente le paramètre de déplacement atomique de l'atome j, Ce paramètre est en fonction de quadratique moyenne $\overline{U_j^2}$ il est donné par:

$$B_j = 8\pi^2 \overline{U_j^2} \quad (\text{I-9})$$

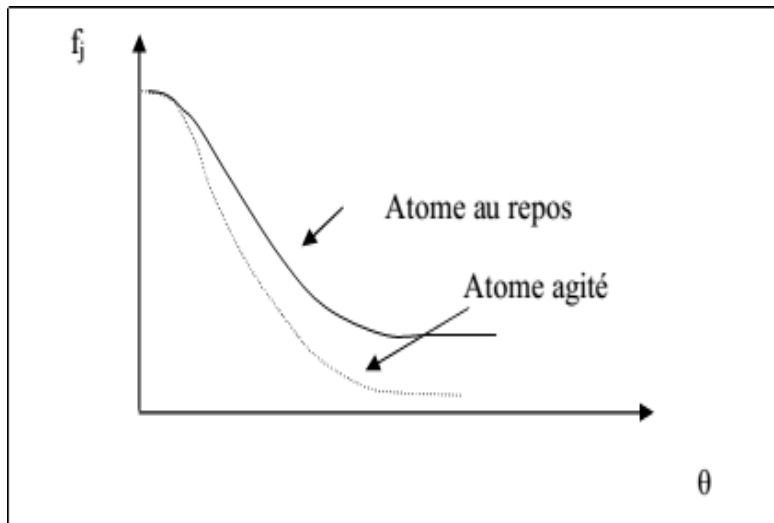


Figure I.13: Facteur d'agitation thermique[61]

I.2.4. Paramètres définissant un profil de raie de diffraction

Les diverses contributions des paramètres de profil dépendantes de l'angle de la réflexion hkl . L'affinement de diagramme expérimental peuvent ajuster ces paramètres. La connaissance du profil des raies dépend de plusieurs facteurs[66]:

I.2.4.1. Paramètres de maille

La position des raies de diffractions est dépendante des paramètres de maille des phases cristallines. A partir des positions des pics on peut déterminer les paramètres de mailles $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$. Ces paramètres sont des valeurs (a, b, c) et des angles (α, β, γ) déterminant les propriétés cristallographiques de la maille élémentaire d'un cristal [66].

I.2.4.2. Groupe d'espace

En fonction de l'arrangement spécifique des atomes à l'intérieur de la maille, on attribue un groupe d'espace à chaque structure. Les positions atomiques emportent des extinctions systématiques pour quelques familles de plans (hkl). Lors de la recherche de la structure, on peut limiter le nombre de groupe d'espace possible avec un examen des extinctions systématiques [59].

I.2.4.3. Le zéro

Le « zéro » des graduations connectées au détecteur ne chevauche pas précisément avec l'origine des angles 2θ fournit par le faisceau direct. Un paramètre est introduit qui prend en

considération ce décalage du zéro [67].

I.2.4.5. Le fond continu

Le bruit de fond des diagrammes est créé par la contribution de l'instrument et de l'échantillon. Le fond instrumental résulte du rayonnement du diffractomètre ou de le milieu d'échantillon (diffusion d'air ou parasites). Le fond continu peut être modélisé par : une table de données, extrapolation linéaire ou par une fonction analytique[68].

I.2.4.6. Fonctions utilisées pour modéliser les profils de diffraction

Pour la modélisation des profils de diffraction plusieurs fonctions sont utilisées telles que :

- *Gauss (G)*
- *Voigt (V)*
- *Cauchy Lorentz (GL)*
- *Pseudo Voigt (PV)*

Les premières fonctions proposées ont été des fonctions de Gauss et de Cauchy-Lorentz. [62].

I.2.4.6.1. Fonction de pseudo Voigt

La fonction de pseudo -Voigt est l'addition partielle de deux fonctions : Gaussienne $G(x)$ et lorentzienne $L(x)$ (Figure I.14)[69], l'expression de cette fonction est comme suit:

$$PV(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x) \quad (\text{I-10})$$

Où :

$$x = 2\theta - 2\theta_0$$

$2\theta_0$: angle maximale;

Le paramètre de mélange η varie en fonction de l'angle de diffraction 2θ est donné par :

$$\eta = \eta_0 + X2\theta \quad (\text{I-11})$$

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

Deux cas limites existent pour La fonction pseudo-Voigt :

- $\eta= 0$, signifie que la fonction est uniquement Gaussienne.

- $\eta = 1$, signifie que la fonction est uniquement Lorentzienne.

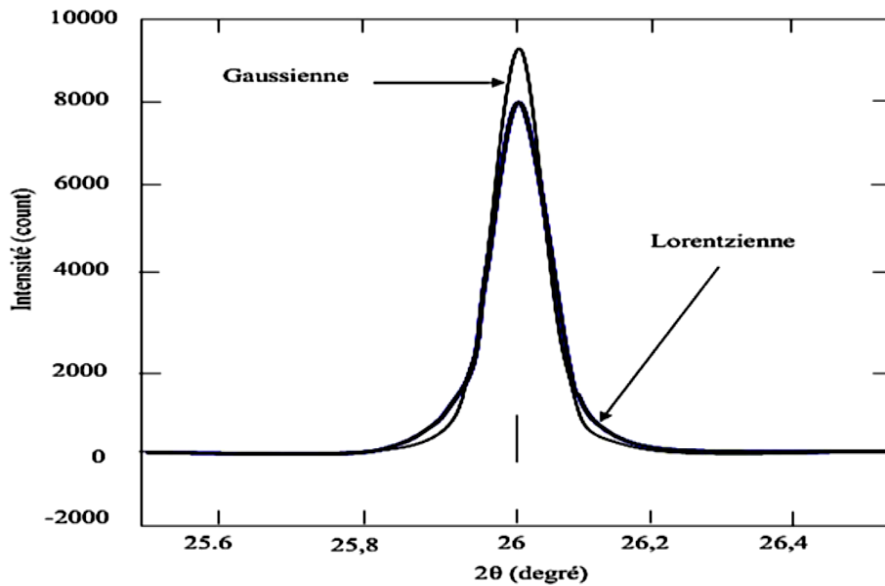


Figure I.14: Comparaison des profils Gaussien et Lorentzien

I.2.4.7. Orientation préférentielle

L'orientation préférentielle s'explique lorsque la poudre formée de grand nombre de cristallites ne sont pas orientés aléatoirement. Ce phénomène provient de l'échantillon lui-même (céramique ou alliage ...) ou de la méthode de préparation de l'échantillon.

Un paramètre de correction P_k est utilisé pour modéliser L'orientations préférentielles [70] donné par l'équation suivante:

$$P_k = G_2 + (1 - G_1) \exp(-G_1 \alpha_k^2) \quad (\text{I-12})$$

Où G_1 et G_2 sont des paramètres affinables.

I.2.4.8. Largeur à mi-hauteur (*FWHM*)

La largeur à mi-hauteur *FWHM* (*Full of With at Hall Maximum*) est une espace angulaire entre deux points où l'intensité est égale à la moitié de l'intensité maximale.

La fonction de résolution de Cagliotti est utilisée pour décrit l'élargissement angulaire des raies résultant par l'instrument [71]:

$$H = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W} \quad (\text{I-13})$$

H : désigne la largeur à mi-hauteur.

I.2.4.9. L'asymétrie

Les pics de diffraction mesurés à des angles bas présentent une certaine asymétrie. Des distorsions sont généralement faibles seulement aux très grands et très bas angles. Cette phénomène est pris en considération pour corriger les intensités en les multipliant par un facteur d'asymétrie empirique donné par l'équation suivante [72] :

$$A = 1 + \frac{P_1 F_a(z) + P_2 F_b(z)}{\tan \theta_h} + \frac{P_3 F_a(z) + P_4 F_b(z)}{\tan \theta_h} \quad (\text{I-14})$$

P_1, P_2, \dots, P_n : sont les paramètres à affiner.

I.2.5. Affinement structurale des diagrammes de DRX

Aujourd'hui, il est possible de faire une étude structurale sur des échantillons en poudre. Actuellement, la méthode de l'affinement structural est utilisée pour la résolution des monocristaux relativement difficile ou dans le cas où la qualité est insuffisante pour la détermination de structure. Le profil et la position des raies sont les éléments essentiels pour la résolution de la structure cristalline. Cette dernière est basée sur un traitement mathématique et sur l'ajustement d'un modèle expérimental et calculé. Cette méthode permet d'affiner la structure cristallographique en connaissant les paramètres de maille et le modèle structural de l'échantillon étudié [73].

I.2.5.1. Principe de l'affinement structural

L'affinement structural est basé sur diminuer la différence entre les intensités, calculées et observées. Cette minimisation, réalisée par la méthode des moindres carrés considère la grandeur appelée résidu [74]:

$$M = \sum w_i (Y_{icalc} - Y_{iobs})^2 \quad (\text{I-15})$$

Y_{iobs} : présente l'intensité observée de l'angle $2\theta_i$;

Y_{icalc} : présente l'intensité calculée de l'angle $2\theta_i$. Elle est donnée par l'équation :

$$Y_{icalc} = \sum_l S_l \sum_k [LP_{lk} m_{lk} O_{lk} F_{lk}^2(\vec{H}) \Omega_{lk}(2\theta_{i,k}) T] + b_i \quad (\text{I-16})$$

avec :

l : représente l'indice de sommation sur les phases,

k : représente l'indice de sommation sur les réflexions proches,

S_l : représente le facteur d'échelle entre les valeurs calculées et les valeurs observées,

LP_{lk} : représente le facteur de Lorentz-Polarisation,

m_{lk} : représente le facteur de multiplicité,

O_{lk} : représente le facteur de l'orientation préférentielle,

$F_{lk}^2(\vec{H})$: représente le facteur de structure avec les termes de l'agitation thermique,

$\Omega_{lk}(2\theta_{i,k})$: représente la fonction de profil de la réflexion k ,

T : représente la coefficient d'absorption,

b_i : représente le bruit de fond .

I.2.6. Méthode de Rietveld

Pour un échantillon dont la structure est approximativement connue, Rietveld est une méthode d'un affinement structural des données sur poudres. De nos jours, pour l'affinement des structures cristallographiques il existe d'autres méthodes basées sur le calcul ab-initio mais la méthode de Rietveld est la plus utilisée [75].

En 1969, Hugo Rietveld [76] a publié l'article fondamental(2) sur ce qui est devenu la méthode de raffinement de Rietveld. Par conséquent, les 50 dernières années, nous avons assisté pour une véritable révolution dans l'application de la diffraction des poudres à la recherche cristallographique. Nous honorons cet anniversaire d'un demi-siècle avec une collection d'articles dans un numéro spécial virtuel qui présente les applications de la méthode de Rietveld dans la chimie moderne, les matériaux et les sciences structurelles [77].

Cette méthode offre un moyen élégant de contourner le problème du chevauchement des pics. L'idée repose sur la modélisation du diagramme de diffraction des neutrons sur poudre calculé, représenté par un ensemble de paramètres. Ces paramètres comprennent diverses contributions au diagramme, telles que le fond, le réseau et la symétrie du cristal, la structure du cristal, la microstructure, les facteurs instrumentaux, etc. En fait, avec les logiciels modernes, les utilisateurs peuvent inclure ou omettre, fixer ou affiner n'importe quel paramètre, ce qui rend la méthode modulaire. Tous ces paramètres peuvent être affinés à travers la technique des moindres carrés jusqu'à ce que les données appliquées expérimentalement correspondent au modèle calculé. Lorsqu'une correspondance satisfaisante est obtenue, la structure cristalline est considérée comme raffinée [77].

I.2.7. Logiciel FULLPROF

Le logiciel Full Prof a été spécialement développé pour effectuer la méthode de Rietveld de données de diffraction des rayons X. Des affinements monocristallins peuvent être aussi réalisés séparément ou avec la combinaison des données de poudre.

Les capacités du nouveau standard Fortran 95 au cours de 1997-1998 ont été utilisées pour réécrire Le logiciel Full Prof. Il est régulièrement modifié en un logiciel sur la base d'un logiciel Cristallographique Bibliothèque de modules Fortran 95 [78].

Le programme de Wiles et Young [79] de FULLPROF est le plus utilisé. Ce logiciel est gratuit et possède Nombreuse version. Ce programme permet d'analyser des rayons X et de traiter différentes phases. Dans notre étude, le programme FULLPROF utilisé est la version de FULLPROF suite 2018. Pour le succès de l'affinement, Pawley [80] exige d'initialiser les

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART

paramètres de profil comme les paramètres de la maille élémentaire, fond continu, paramètres de l'expression de Cagliotti U, V, W.

I.2.7.1. Différentes fenêtres du logiciel FULLPROF

La figure I. 15 illustre les différentes entrées de la fenêtre de FULLPROF où la fenêtre ED PCR est l'icône principale de l'affinement.

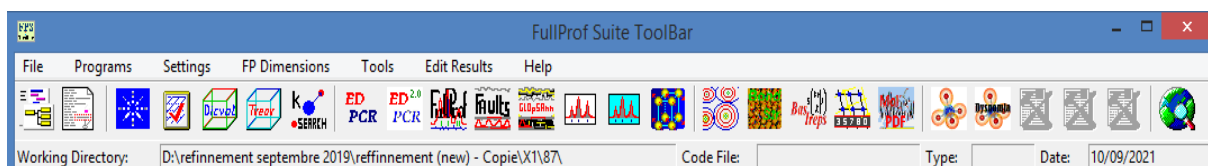


Figure I.15: Différentes entrées possibles de FULLPROF

Les données et les paramètres du matériau seront introduites dans les icônes principales (general, pattern, phases, refinement)

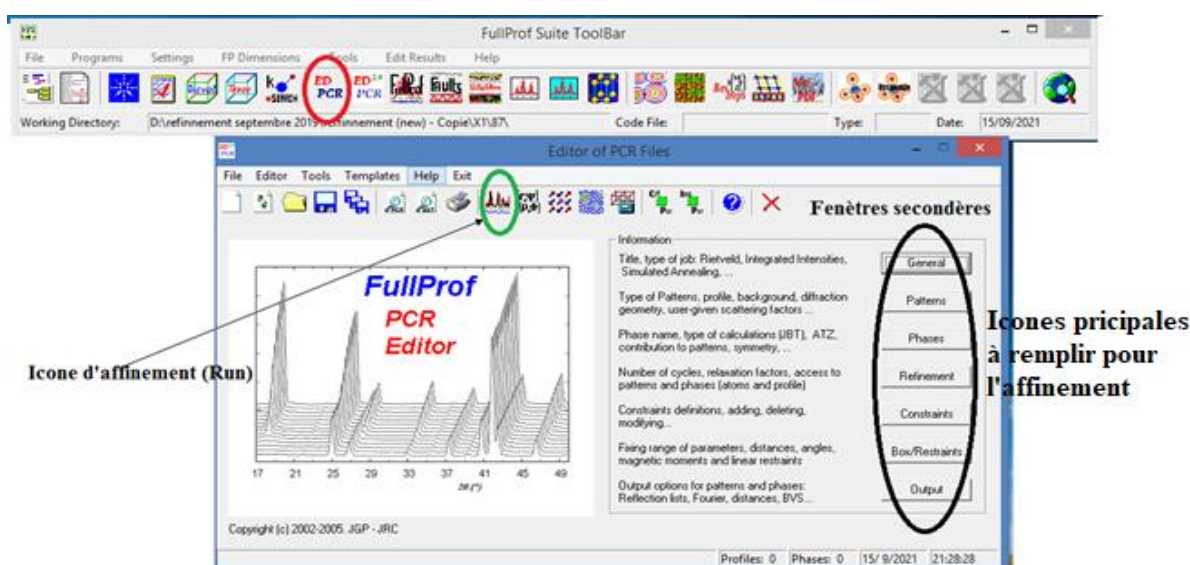


Figure I.16: Fenêtre d'éditeur PCR (EDPCR)

I.2.7.2. Fichiers créés par FULLPROF

Pour le fonctionnement du programme, à l'entrée deux fichiers obligatoires. Le premier est un fichier de contrôle (fichier.pcr) comporte toutes les informations instrumentales et cristallographiques. Le 2^{ème} fichier comporte les données expérimentales enregistrées (fichier.dat).

Les fichiers créés par le logiciel FULLPROF sont regroupés dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : Fichiers créés par full prof

.OUT	Fichier complet, tout détail d'affinement
.SUM	Résume le fichier OUT et donne les résultats du dernier cycle.
.PRF	Pour présentation graphique
.HKL	Liste des indice de Miller hkl
.SYM	Fichier des opérations de symétrie
.ATM	Liste des atomes

Le fichier (.OUT) offre des indications totales sur l'affinement, cycle après cycle. Il détecte les erreurs dans le fichier PCR.

I.4. 2-MERCAPTOBENZOTHAZOLE (MBT)

I. 4.1. Structure chimique

Le 2-Mercaptobenzothiazole (2-MBT) est un membre important du groupe benzothiazoles des composés aromatiques dont le squelette chimique comporte un cycle benzénique associé à un cycle thiazole. Le 2-MBT existe sous deux formes tautomères (figure I.20) qui ont des cristaux de couleur jaune. La structure chimique de MBT est composée d'un groupe mercapto exocyclique comportant un atome d'hydrogène labile [81].

Le 2-MBT se décompose en brûlant et produit des fumées irritantes, toxiques (oxydes de soufre, oxydes d'azote, etc.) et réagit avec les acides. Le MBT, comme la plupart des benzothiazoles, est un produit de synthèse utilisé dans des domaines industrielle très variés mais certains benzothiazoles ont été trouvés à l'état naturel particulièrement dans les feuilles de thé noir ou les airelles [82].

On peut trouver le 2-Mercaptobenzothiazole avec plusieurs noms tels que:

2-Benzothiazolethiol, 2(3H)-Benzothiazolethione, Mercaptobenzothiazole, Benzothiazole-2-thiol, MBT, Benzothiazolethiol, [83].

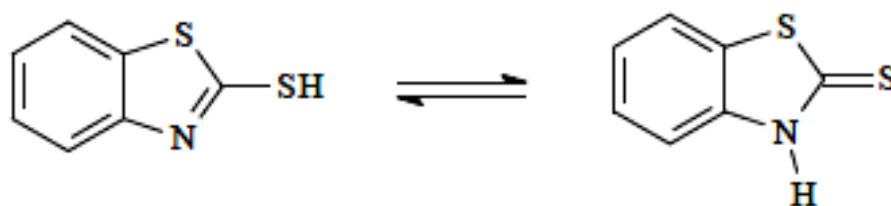


Figure I.17 : Structure chimique du 2-mercaptobenzothiazole (MBT)

I.4.2. Propriétés physiques et chimiques [84]

Formule chimique: $C_7H_5NS_2$

Masse molaire: 167,25 g/mole

Description : Cristaux ou poudre jaunâtres avec une odeur sulfureuse caractéristique

Solubilité: NaOH, Methanol, chloroforme, acetone, insoluble dans l'eau

Classification: Intermédiaire pharmaceutique

Point de fusion : 180-182 °C

Densité (à 20 °C) : 1,42 g/cm³

Constante de dissociation : pKa 7,0 à 20 °C

I.4.3. Principales utilisations et toxicité

Le 2-mercaptobenzothiazole (MBT) est employé dans la production de caoutchouc comme additif tels que les gants, maillots de bain, chaussures, vêtements, diaphragmes, les tubes, dispositifs médicaux, les jouets, les pneus. Ce produit xénobiotique est principalement utilisé comme fongicide, bactéricide, conservateur et inhibiteur de corrosion dans les liquides de refroidissement, les huiles et les graisses. Il est également ajouté aux polymères polyéthers comme stabilisateur pour résister aux dommages causés par l'air et l'ozone comme fongicide dans l'industrie du cuivre et du bois [85]. Il est également utilisé dans les huiles de coupe, mélanges antigel, graisses, adhésifs, émulsions de films photographiques et des détergents.

Le MBT est aussi utilisé dans les produits vétérinaires et les applications médicales comme drogue antifongique tels que les puces, les poudres tiques, vaporisateurs et comme composant de certains médicaments pour la peau des chiens [86].

En 1985, aux Etats-Unis 25000 tonnes de MBT était produits. De plus, 500 tonnes de MBT étaient rejetées dans la nature d'après l'Agence Américaine de l'Environnement.

La source principale d'une contamination indirecte par le MBT est le lessivage des produits manufacturés. Il est également rejeté dans l'environnement à travers vieux pneus stockés [87].

Le 2- Mercaptobenzothiazole est un polluant peu biodégradable et très toxique. Des études de toxicité ont montré que le MBT présente de propriété biocide (Inhibi les processus de nitrification), il est allergène pour l'homme, cancérigène et mutagène pour les rats.

Il est aussi toxique pour les organismes aquatiques, empêche le traitement des eaux résiduaires et gêne aussi la dégradation de produits [88].

I.4.4. Elimination du 2-mercaptobenzothiazole

Cependant le MBT a été étudié du point de vue écologique, biologique et toxicologique, les chercheurs sont orientés vers son comportement photochimique (dégradation) et surtout son utilisation comme inhibiteur de corrosion. La littérature fournit peu d'informations sur l'élimination du MBT par le processus d'adsorption, nous allons résumer brièvement les principaux travaux cités dans la littérature concernant ce produit.

Du point de vue photochimique, Redouane-Salah et al. [89] ont étudié photodégradation de 2-mercaptobenzothiazole par un photo-Fenton hétérogène utilisant l'argile naturel.

Qin et al. [90] ont montré l'efficacité photocatalytique dans la dégradation du 2-Mercaptobenzothiazole en présence de Bi_2WO_6 nanocubes/ $\text{In}(\text{OH})_3$

La biodégradation du benzotriazole a été étudiée dans des expériences de boues activées par lots dans des conditions aérobies et anoxiques, en présence de substrat organique a été rapportée par Mazioti et al.[91] .

Du point de vue inhibiteur de corrosion, Wu et al. [85] ont étudiés l'efficacité du MBT dans la corrosion du cuivre. Une étude a été réalisée pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition du MBT libéré par les nanoconteneurs et le rôle des nanoconteneurs synthétisés dans la protection contre la corrosion d'un revêtement époxy-silicone.

Ghasem et Aboutalebi [92] ont synthétisé un nanocomposite à partir du nanoparticule de CeO_2 comme noyau et polyaniline (PANI) et 2-mercaptobenzothiazole (MBT) comme coquilles ont été préparés par assemblage et l'appliqué comme additif anticorrosion dans les revêtements .

L'effet de la fonctionnalisation par la pipérazine de la silice mésoporeuse de type SBA-15 sur l'efficacité du 2-Mercaptobenzothiazole comme inhibiteur de corrosion a été examiné par Amini et al. [93]

Par ailleurs et dans un autre contexte, très peu d'études de l'adsorption du MBT ont été réalisées, résumant la majorité des travaux rapportés dans la littérature.

Mazioti et al. [91] ont étudié la sorption et la biodegradation du produits benzotriazoles et hydroxybenzothiazole sur la sciure de bois activée.

Jing et al. [94] ont été intéressés par l'adsorption du MBT par une betonite organique modifiée par intercalation du cetyltrimethyl ammonium bromide.

Le mécanisme d'adsorption du MBT sur la surface des chalcopyrite et sphalerite à travers l'infrarouge à transformé de Fourier et la théorie de densité fonctionnel -Ab initio (DFT) a été réalisé par Jiao et al. [95].

L'étude cinétique de l'adsorption du Benzothiazole et 2-Mercaptobenzothiazole a été étudiée par Ramirez Cano et Veleva [96] dans les surfaces microcristalline de l'or et l'argent.

Une étude récente a été réalisée par Wang et al. [97] sur l'adsorption 2-amino-4-methylbenzothiazole dans des résines modifiées chimiquement.

I.5. CHROME HEXAVALENT

Le chrome est un métal de transition de numéro CAS 7440-47-3. Le chrome est un métal ubiquitaire, très répandu dans la croûte terrestre. Le chrome peut exister à la fois sous forme naturelles et anthropiques. La plupart du chrome naturel dérive des minerais, on peut trouver le chrome dans les plantes, les animaux, les roches, les poussières, gaz volcaniques et le sol. Il se présente sous plusieurs formes différentes, notamment trivalent et hexavalent. Le chrome trivalent, souvent appelé chrome (III) est un nutriment nécessaire pour l'organisme. Le chrome hexavalent, ou chrome (VI), est généralement produit par des procédés industriels [98].

I.5.1. Utilisation du chrome hexavalent

Les composés du chrome, comme le chrome hexavalent, sont largement utilisés dans la galvanoplastie, la production d'acier inoxydable, le tannage du cuir, la fabrication de textiles, et la préservation du bois. Les principaux producteurs de composants du chrome dans le monde les États-Unis sont considérés parmi les premier [99].

Les principales sources industrielles de chrome hexavalent sont [100] :

- Les pigments de chromate dans les teintures, les peintures, les encres, et les plastiques.
- Les chromates ajoutés comme agents anti-corrosifs aux peintures, apprêts et autres revêtements de surface.
- Le chromage, qui consiste à déposer du chrome métallique sur la surface d'un objet à l'aide d'une solution d'acide chromique.
- Particules libérées lors de la fusion d'un minerai de ferrochrome minerai.
- Fumées de soudage d'acier inoxydable ou d'alliages de chrome non ferreux.

I.5.2. Toxicité

Le chrome hexavalent est un élément cancérigène connu par inhalation. Ces lieux de travail contiennent souvent des niveaux élevés de chrome hexavalent par rapport à l'environnement. Cela entraîne un risque professionnel plus élevé. Le chrome hexavalent peut également se former à partir des températures chaudes des centrales électriques au charbon.

L'inhalation de chrome hexavalent est connu pour être cancérigène, causant spécifiquement le cancer du poumon [101].

Le contact cutané direct peut également avoir des effets négatifs. Les effets moins graves peuvent inclure d'autres réactions respiratoires, comme la toux et l'irritation. Les réactions cutanées et allergiques, y compris les perforations nasales et les éruptions cutanées, sont également le résultat de l'exposition. Le chrome hexavalent est également à l'origine de problèmes de santé plus graves, tels que des lésions rénales et hépatiques.

Différentes organisations, au niveau national et international, ont reconnu les risques de l'exposition au chrome hexavalent. L'Occupational Safety and Health (OSHA) a fixé des limites d'exposition professionnelle admissible dans l'air pour le chrome hexavalent à $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sur 8 jours. Le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) a classé le chrome hexavalent dans le groupe 1 des agents humains [102].

I.5.3. Spéciation du chrome

Si le chrome trivalent et hexavalent étaient stables dans des conditions similaires, la séparation et l'analyse seraient plus simples. Cependant, les interconversions entre les espèces rendent difficile la détermination de la concentration de chaque espèce dans l'échantillon. Ces interconversions (du chrome trivalent au chrome hexavalent et vice-versa) peuvent se produire tout au long de la préparation et de l'analyse de l'échantillon. Ce phénomène est influencé par la stabilité de chaque espèce à différents pH et valeurs Eh (potentiel de tension). Le chrome trivalent est stable à des valeurs de pH et d'Eh plus faibles. D'autre part, le chrome hexavalent est stable à des valeurs de pH et de Eh plus élevées [103].

Le diagramme de phase du chrome (Figure I.21) permet de visualiser ces stabilités. Plus le pH d'une solution est bas, plus il est probable que l'espèce de chrome soit du chrome trivalent ou soit convertie en chrome trivalent. Par conséquent, si la préparation de l'échantillon implique l'utilisation d'un acide, le chrome hexavalent présent dans le milieu d'origine pourrait être converti en chrome trivalent [104].

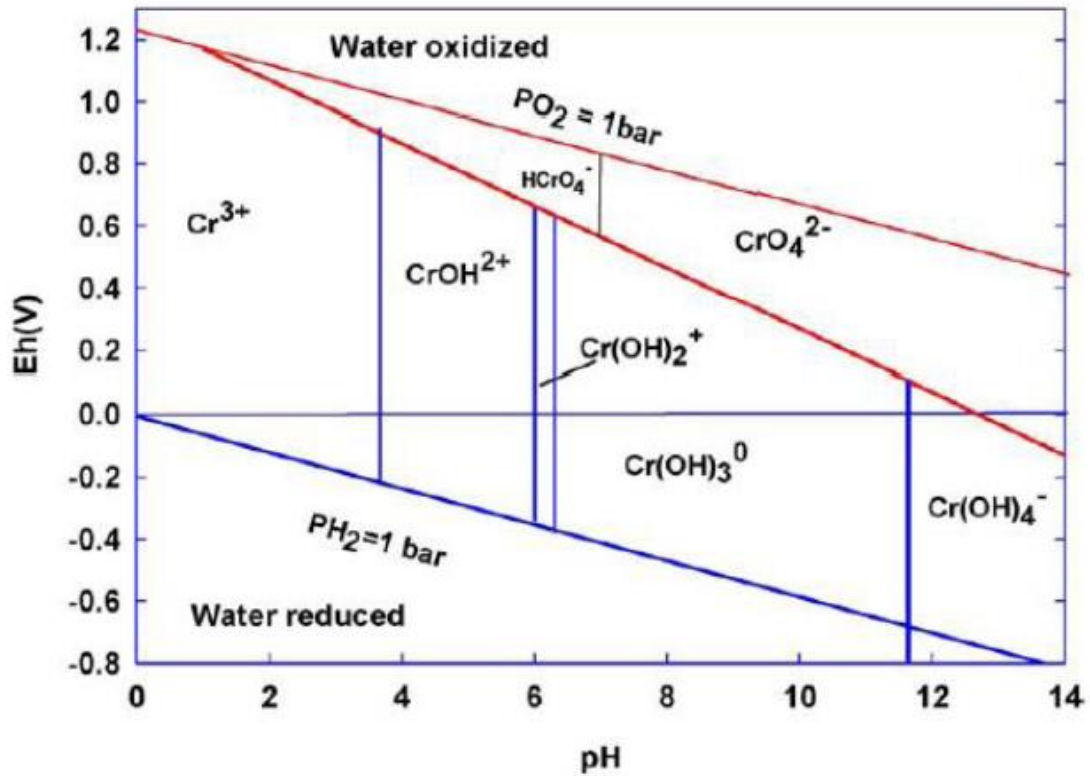


Figure I.18: Diagramme de phase pour les espèces de chrome à différents pH et valeurs Eh [104]

I.5.4. Seuils de rejets annuels pour les installations industrielles

L'arrêté du 9 août 2006 a été modifiée par une autre le 30 juin 2020 [105], cette arrêté est relatif aux niveaux à prendre en considération lors d'une analyse de rejets dans les eaux de : de surface, estuariens, sédiments marins, extraits de cours d'eau ou canaux montre les valeurs limites d'émissions, ces valeurs sont regroupées dans le tableau I.4.

Tableau I .4 : Seuil de rejets industrielles du chrome.

Rejets	Concentrations limite
chrome hexavalent et ses composés (> 1 g/j)	0,1 mg/L
chrome hexavalent et ses composés (>5 g/j)	0,5 mg/L
Transformation ou fabrication de chrome	1,5 mg/L
Fabrication du dioxyde de titane	1 kg/tonne de dioxyde de titane produite
Tanneries et mégisseries	1,5 mg/L

I.6. CONCLUSION

Dans ce chapitre, une étude bibliographique a été effectuée sur les zéolithes en générale et la zéolithe X en particulier (définition, propriété, composition, structure...etc.). Nous nous sommes intéressés également aux applications des matériaux zéolithiques dans les différents domaines. En plus, nous avons établi le principe de l'échange ionique et les différents sites cationiques occupés par les cations. La méthode de diffraction des rayons X sur poudre est l'un des outils essentiels dans la caractérisation structurale des matériaux. Donc, une partie sur la diffraction des rayons X, paramètres d'affinements et la méthode de Rietveld a été établie, afin d'expliquer leur utilisation dans l'affinement structural.

En fin, nous avons donné des généralités sur des deux polluants inorganique, organique : le 2-mercaptobenzothiazole (MBT) et le chrome hexavalent (Cr(VI)). Les propriétés physicochimiques, utilisations et la toxicité des deux polluants a été examinés. Une attention particulière a été donnée aux travaux réalisés par des chercheurs sur le polluant 2-mercaptobenzothiazole.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] N. Farida, "Crystal Growth on Complex Framework Structures", Phd Thesis, University of Manchester, 2019.
- [2] M. GUISET et F. R. RIBEIRO, Les zéolithes, SCIENCES. France: Les Ulis Cedex A, 2006.
- [3] S. Kulprathipanja, Zeolites in Industrial Separation and Catalysis, WILEY-VC. USA, 2010.
- [4] A. Kumar and M. K. Naskar, "Custard apple-shaped NaX zeolite with a large surface area derived from rice husk ash by a single-step template-free process," Journal of Asian Ceramic Societies, vol. 7, no. 3, pp. 355–360, 2019, doi: 10.1080/21870764.2019.1641884.
- [5] Y. Khabzina, C. Laroche, J. Perez-pellitero, and D. Farrusseng, "Microporous and Mesoporous Materials Xylene separation on a diverse library of exchanged faujasite zeolites," Microporous and Mesoporous Materials, vol. 247, pp. 52–59, 2017, doi: 10.1016/j.micromeso.2017.03.026.
- [6] J. Landers, G. Y. Gor, and A. V Neimark, "Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects Density functional theory methods for characterization of porous materials," Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 437, pp. 3–32, 2013, doi: 10.1016/j.colsurfa.2013.01.007.
- [7] D. S. Parsons, "The development of zeolite particles for positron imaging applications", Phd Thesis, University of Birmingham, 2020.
- [8] R. Belykh, F. Maugé, and A. Tsyganenko, "General Deep insight into CO adsorption on Ni-USY zeolite catalyst by FTIR spectroscopy . Evidence for isotopic isomerism," Applied Catalysis A, General, vol. 583, p. 117140, 2019, doi: 10.1016/j.apcata.2019.117140.
- [9] J. Weitkamp, "Zeolites and catalysis," Solid State Ionics, vol. 2, pp. 175–188, 2014, doi: 10.1177/2324709614545225.
- [10] W. H. Flank, Adsorption Exchange with Synthetic Zeolites Principles and Practice, American C. Washington, 1980.
- [11] M. Kalhor and Z. Seyedzade, "Ni@Zeolite-Y Nano-Porous: Preparation and Application

- as a High Efficient Catalyst for Facile Synthesis of Quinoxaline, Pyridopyrazine, and Indoloquinoxaline Derivatives,” *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, vol. 38, no. 1, pp. 27–41, 2019, doi: 10.30492/ijcce.2019.29360.
- [12] A. L. Myers, “Gas Separation by Zeolites,” 2003.
- [13] D. Güngör and S. Özen, “Development and characterization of clinoptilolite-, mordenite-, and analcime-based geopolymers: A comparative study,” *Case Studies in Construction Materials*, vol. 15, pp. 1–13, 2021, doi: 10.1016/j.cscm.2021.e00576.
- [14] L. S. M. Nazir, Y. F. Yeong, and T. L. Chew, “Methods and synthesis parameters affecting the formation of FAU type zeolite membrane and its separation performance: a review,” *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 8, no. 3, pp. 553–571, 2020, doi: 10.1080/21870764.2020.1769816.
- [15] A. R. M. Prates, “Hollow Beta zeolites : synthesis and impact of the hollow morphology on diffusion and catalysis, Thèse Doctorat, Université de Lyon, 2019.
- [16] D. Bonenfant, M. Kharoune, P. Niquette, M. Mimeault, and R. Hausler, “Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites,” *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 9, no. 1, 2008, doi: 10.1088/1468-6996/9/1/013007.
- [17] C. MEKKI -DAOUADJI, “Elaboration et caractérisation des zéolithes de types X et LSX et étude de leurs applications dans l’environnement, Thèse Doctorat, Université des sciences et de la technologie d’ORAN Mohamed Boudiaf, 2014.
- [18] C. Wang et al., “Importance of Zeolite Wettability for Selective Hydrogenation of Furfural over Pd@Zeolite Catalysts,” *ACS Catalysis*, vol. 8, no. 1, pp. 474–481, 2018, doi: 10.1021/acscatal.7b03443.
- [19] E. Nyankson et al., “Synthesis and characterisation of zeolite-A and Zn-exchanged zeolite-A based on natural aluminosilicates and their potential applications,” *Cogent Engineering*, vol. 5, no. 1, 2018, doi: 10.1080/23311916.2018.1440480.
- [20] L. Li, L. Long, and S. Ding, “Direct Affinity-Immobilized Phenolic Acid Decarboxylase by a Linker Peptide on Zeolite for Efficient Bioconversion of Ferulic Acid into 4-Vinylguaiacol,” *ACS Journal of Environmental Management*, vol. 8, no. 39, pp. 14732–14742, 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c03489.
- [21] S. Bensadek, “Conception d’électrode modifiée à base de zéolithe/nickel Application en hydrogénation électrocatalytique, Thèse Doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf-Oran, 2010.

- [22] A. Astafan, "Synthèses, caractérisations et performances catalytiques des zéolithes nanoéponge de type structurale *BEA," Thèse Doctorat, Université de Poitiers, 2016.
- [23] M. Jeffroy, "Simulation moléculaire des propriétés des zéolithes cationiques : Propriétés thermodynamiques et propriétés structurales," Thèse Doctorat, Université Paris Sud, 2010.
- [24] T. Roussel, "Simulation numérique de répliques de zéolithes en carbone : structures et propriétés d'adsorption en vue d'une application au stockage d'hydrogène," Thèse Doctorat, Université de la Méditerranée Aix-Marseille II, 2007.
- [25] J. Miller, "Co-Processing of Alkanes and Oxygenates on Metal-Exchanged Acidic Zeolites," Phd Thesis, University of California, Los Angeles, 2017.
- [26] T. K. Obukhova, T. I. Batova, E. E. Kolesnikova, and N. V. Kolesnichenko, "Dimethyl Ether Conversion to Light Olefins on Zeolite Catalysts: Effect of MFI-Type Zeolite Nature and SiO₂/Al₂O₃ Molar Ratio on Catalyst Efficiency," *Catalysis Letters*, vol. 150, no. 3, pp. 762–770, 2020, doi: 10.1007/s10562-019-02980-8.
- [27] A. BOUDIA, "Synthèse et caractérisation des zéolithes à large pores (Zéolithes Y et beta)," Thèse Doctorat, Université d'Oran, 2009.
- [28] Xiaoxia Ou, "Developing hierarchically structured catalysts on cellular foams for continuous flow catalysis," Phd Thesis, University of Manchester, 2017.
- [29] D. Prasad, K. N. Patil, V. K. Manoorkar, R. B. Dateer, B. M. Nagaraja, and A. H. Jadhav, "Sustainable Catalytic Process for Fructose Dehydration using Dicationic Ionic Liquid Assisted ZSM-5 Zeolite," *Materials and Manufacturing Processes*, pp. 1–8, Apr. 2021, doi: 10.1080/10426914.2021.1905828.
- [30] V. Santos, "Caractérisation et modification de l'acidité résiduelle en zéolithes cationiques," Thèse Doctorat, Université de Poitiers, 2008.
- [31] S. Beckert, R. Gl, T. Nonnen, H. Prei, and K. Sebastian, "Microporous and Mesoporous Materials Salt inclusion and deliquescence in salt / zeolite X composites for thermochemical heat storage," vol. 303, no. April, 2020, doi: 10.1016/j.micromeso.2020.110239.
- [32] S. Tedesco, G. Hurst, A. Imtiaz, M. Ratova, L. Tosheva, and P. Kelly, "TiO₂ supported natural zeolites as biogas enhancers through photocatalytic pre-treatment of Miscanthus x giganteus crops," *Energy*, vol. 205, p. 117954, 2020, doi: 10.1016/j.energy.2020.117954.

- [33] S. Ferdov, "Microporous and Mesoporous Materials Conventional synthesis of layer-like zeolites with faujasite (FAU) structure and their pathway of crystallization," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 303, no. April, p. 110263, 2020, doi: 10.1016/j.micromeso.2020.110263.
- [34] I. M. S. Souza, A. Borrego-sánchez, C. I. Sainz-díaz, and C. Viseras, "Materials Science & Engineering C Study of Faujasite zeolite as a modified delivery carrier for isoniazid," *Materials Science & Engineering C*, vol. 118, no. March 2020, p. 111365, 2021, doi: 10.1016/j.msec.2020.111365.
- [35] D. Dubbeldam et al., "Understanding the Role of Sodium during Adsorption : A Force Field for Alkanes in Sodium-Exchanged Faujasites," no. 7, pp. 11377–11386, 2004.
- [36] M. A. Arán, "Identification of structure-activity relationships in molybdenum and iron-containing zeolites used in methane dehydroaromatisation and nox reduction," Phd Thesis, University College London Supervisor:, 2018.
- [37] M. Jeffroy, "Simulation moléculaire des propriétés des zéolithes cationiques : Propriétés thermodynamiques et propriétés structurales," Thèse Doctorat, Université Paris Sud - Paris, France, 2010.
- [38] K. S. Walton, M. B. Abney, and M. D. LeVan, "CO₂ adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 91, no. 1–3, pp. 78–84, 2006, doi: 10.1016/j.micromeso.2005.11.023.
- [39] A. Society, "Adsorptive properties of X zeolites exchange," vol. 17, no. 2, pp. 361–370, 2011, doi: 10.1007/s10450-011-9336-4.
- [40] H. S. Kim et al., " Characterization of Li⁺-ion Exchanged Zeolite Y using Organic Solvents ," *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, vol. 48, no. 3, pp. 180–188, 2015, doi: 10.7745/kjssf.2015.48.3.180.
- [41] Z. Lounis, F. Djafri, and A. E. K. Bengueddach, "Étude Structurale De La Zsm-5 Échangée Au Chrome," *Journal de la Société Chimique de Tunisie*, vol. 120486, no. 7781, pp. 97–103, 2010.
- [42] B. M. Abu-Zied, "Cu²⁺-acetate exchanged X zeolites: Preparation, characterization and N₂O decomposition activity," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 139, pp. 59–66, 2011, doi: 10.1016/j.micromeso.2010.10.017.
- [43] B. Su et al., *Organic-bridged faujasite X zeolites ZOF-X*, vol. 170. Elsevier B.V., 2007.
- [44] C. F. Mellot and A. K. Cheetham, "Monte Carlo simulations of extraframework cation positions in dehydrated zeolite LiX (Si:Al = 1.25)," *Comptes Rendus de l'Académie des*

- Sciences - Series IIC - Chemistry, vol. 1, no. 11, pp. 737–744, 1998, doi: 10.1016/s1387-1609(99)80031-0.
- [45] U. D. Joshi, P. N. Joshi, S. S. Tamhankar, V. P. Joshi, and B. B. Idage, “Influence of the size of extraframework monovalent cations in X-type zeolite on their thermal behavior,” *Thermochimica*, vol. 387, pp. 121–130, 2002.
- [46] H. S. Kim, S. Y. Choi, and W. T. Lim, “Complete Li⁺ exchange into zeolite X (FAU, Si/Al = 1.09) from undried methanol solution,” *Journal of Porous Materials*, vol. 20, no. 6, pp. 1449–1456, 2013, doi: 10.1007/s10934-013-9731-1.
- [47] S. Sherry and H. S. Sherry, “The Ion-Exchange Properties of Zeolites.,” *Journal of Physical Chemistry*, vol. 180, no. 3, pp. 4086–4094, 1966.
- [48] A. M. M. França et al., “In-situ cost-effective synthesis of zeolite A in Al₂O₃–SiO₂ glass fibers for fixed bed adsorption of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺,” *Adsorption*, no. 0123456789, 2021, doi: 10.1007/s10450-021-00337-5.
- [49] G. Aguilar-armenta and E. Patin, “Adsorption Equilibria and Kinetics of Propylene and Propane on Natural Erionite and on Erionite Exchanged with K⁺ and Ag⁺,” *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.*, no. 6, pp. 7456–7461, 2002.
- [50] D. Vargas-Hernández, M. A. Pérez-Cruz, and R. Hernández-Huesca, “Selective adsorption of ethylene over ethane on natural mordenite and on K⁺-exchanged mordenite,” *Adsorption*, vol. 21, no. 1–2, pp. 153–163, 2015, doi: 10.1007/s10450-015-9658-8.
- [51] R. M. Serra et al., “Experimental and theoretical investigation of the Na⁺ → Li⁺ cation exchange in mordenite and its effect on CO₂ adsorption properties,” *Adsorption*, vol. 27, no. 6, pp. 891–907, 2021, doi: 10.1007/s10450-020-00288-3.
- [52] H. S. Sherry, “Ion Exchange,” Phd Thesis, University of New Mexico, Albuquerque, New Mexico, U.S.A. I., 2003.
- [53] H. Song, Y. Chang, and H. Song, “Deep adsorptive desulfurization over Cu, Ce bimetal ion-exchanged Y-typed molecule sieve,” *Adsorption*, vol. 22, no. 2, pp. 139–150, 2016, doi: 10.1007/s10450-015-9731-3.
- [54] H. Zhang, C. Zhang, Z. Ye, S. Wang, and Y. Tang, “Alkali-exchanged Y zeolites as superior deacidifying protective materials for paper relics: Effects of accessibility and strength of basic sites,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 293, p. 109786, 2020, doi: 10.1016/j.micromeso.2019.109786.
- [55] X. Sun, “Structure and Dynamic Processes Involved in the Amorphization of Zeolite Y

- with Different Cations,” Phd Thesis, Aberystwyth University This, 2018.
- [56] J. Duane M. Moore and Robert C. Reynolds, X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, Second Edi. Oxford University Press, Oxford, 1997.
- [57] J. B. H. M.M.J. Treacy, Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, 1st editio. United States of America, 2001.
- [58] D. Ariosa et al., “Modeling of Interface and Internal Disorder Applied to XRD Analysis of Ag-Based Nano-Multilayers,” ACS Applied Materials and Interfaces, vol. 10, no. 24, pp. 20938–20949, 2018, doi: 10.1021/acsami.8b02653.
- [59] P. Gravereau, Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, HAL Id. France., 2012.
- [60] R.Snelings, L. Machiels, G. Mertens and J. Elsen, “ Rietveld refinement strategy for quantitative phase analysis of partially amorphous zeolitized tuffaceous rocks,” Geologica belgica, vol.13, pp. 183-196, 2010.
- [61] S. R. S. B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction,Third Edit. New York: Prentice-Hall, 2001.
- [62] H. Mellakh, “Approche de la forme des cristallites par la diffraction des rayons X,” Thèse Doctorat, Université constantine 1, 2014.
- [63] J. Rodriguez-carvajal, “Structural Analysis from Powder Diffraction Data The Rietveld Method,” Ecole Thematique: Cristallographie et neutrons, vol. 418, pp. 73–95, 1997.
- [64] J. Dietel, K. Ufer, S. Kaufhold, and R. Dohrmann, “Crystal structure model development for soil clay minerals – II. Quantification and characterization of hydroxy-interlayered smectite (HIS) using the Rietveld refinement technique,” Geoderma, vol. 347, no. March, pp. 1–12, 2019, doi: 10.1016/j.geoderma.2019.03.020.
- [65] B. Abdelhakim, “Approche d’un diagramme de diffraction par la méthode de Le Bail,”Thèse Doctorat, Université mentouri - constantine, 2012.
- [66] J. Rousseau and A. Gibaud, Cristallographie géométrique et radiocristallographie. Dunod, Paris, 2000.
- [67] D. M. Elyes, “Synthèse, caractérisation et étude structurale par diffraction des RX des oxalates mixtes à base de Plomb, de Lanthane et de Zirconium,” Thèse Doctorat , Université mentouri constantine, 2010.
- [68] S.M. Seo, M. Park, D.Y. Chung, W.T. Lim, Preparation of excessively Ni²⁺-exchanged zeolite Y (FAU, Si/Al = 1.70) and its single-crystal structure, Journal of Porous Materials. 21 (2014) 521–530. <https://doi.org/10.1007/s10934-014-9799-2>.

- [69] M. P. et S. Jaulmes, "AFFINEMENT DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DE Eu_3S_4 ," *EUROPIUM SULFIDE*, no. 1, pp. 1153–1155, 1978.
- [70] N. L. Okamoto, M. Inomoto, H. Takebayashi, and H. Inui, "Crystal structure refinement of the Γ - and Γ_1 -phase compounds in the Fe-Zn system and orientation relationships among α -Fe, Γ and Γ_1 phases in the coating layer of galvanized steel," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 732, pp. 52–63, 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.10.146.
- [71] J. A. Ramos-Guivar, J. C. Gonzalez-Gonzalez, F. J. Litterst, and E. C. Passamani, "Rietveld Refinement, μ -Raman, X-ray Photoelectron, and Mössbauer Studies of Metal Oxide-Nanoparticles Growth on Multiwall Carbon Nanotubes and Graphene Oxide," *Crystal Growth & Design*, vol. 21, no. 4, pp. 2128–2141, Apr. 2021, doi: 10.1021/acs.cgd.0c01551.
- [72] P. Gravereau, "Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres," Thèse Doctorat, Université Bordeaux 1, 2012.
- [73] T. Runčevski and C. M. Brown, "The Rietveld Refinement Method: Half of a Century Anniversary," *Crystal Growth & Design*, vol. 21, no. 9, pp. 4821–4822, Sep. 2021, doi: 10.1021/acs.cgd.1c00854.
- [74] X. Wang, K. Ufer, and R. Kleeberg, "Routine investigation of structural parameters of dioctahedral smectites by the Rietveld method," *Applied Clay Science*, vol. 163, no. July, pp. 257–264, 2018, doi: 10.1016/j.clay.2018.07.011.
- [75] L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi, Rietveld refinement guidelines, *Journal of Applied Crystallography*. 32 (1999) 36–50. <https://doi.org/10.1107/S0021889898009856>.
- [76] H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 2, no. 2, pp. 65–71, 1969, doi: 10.1107/s0021889869006558.
- [77] 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 Association, Paris, 2001.
- [78] J. Rodríguez-Carvajal, "Fullprof: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis." Toulouse, France, 1999.
- [79] J. Rodríguez-Carvajal, AN INTRODUCTION TO THE PROGRAM FullProf (Version July2001). CEA/Saclay, FRANCE, 2002.
- [80] C. Frontera and J. Rodríguez-Carvajal, "FULLPROF as a new tool for flipping ratio

- analysis: Further improvements,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 350, no. 1-3 SUPPL. 1, pp. 731–733, 2004, doi: 10.1016/j.physb.2004.03.192.
- [81] L. I. Larina, *Tautomerism and Structure of Azoles: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, vol. 124. Elsevier Ltd, 2018.
- [82] K. Zhang, G. A. Hope, A. N. Buckley, and H. Li, “The interaction of sodium mercaptobenzothiazole with gold electrode and nanorod surfaces,” *Minerals Engineering*, vol. 96–97, pp. 135–142, 2016, doi: 10.1016/j.mineng.2016.05.006.
- [83] M. Ferreira, L. Blanco, A. Garrido, J. M. Vieites, and A. G. Cabado, “In vitro approaches to evaluate toxicity induced by organotin compounds tributyltin (TBT), dibutyltin (DBT), and Monobutyltin (MBT) in Neuroblastoma Cells,” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 61, no. 17, pp. 4195–4203, 2013, doi: 10.1021/jf3050186.
- [84] “2-mercaptobenzothiazole,” *IARC MONOGRAPHS – 115*, pp. 73-101, 2015.
- [85] X. Wu, F. Wiame, V. Maurice, and P. Marcus, “Moiré Structure of the 2-Mercaptobenzothiazole Corrosion Inhibitor Adsorbed on a (111)-Oriented Copper Surface,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 124, no. 29, pp. 15995–16001, 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c04083.
- [86] M. Rahsepar and F. Mohebbi, “Tribology International Enhancement of the wear resistance of epoxy coating in presence of MBT-loaded mesoporous silica nanocontainers,” *Tribology International*, vol. 118, no. September 2017, pp. 148–156, 2018, doi: 10.1016/j.triboint.2017.09.023.
- [87] A. N. Buckley, G. A. Hope, G. K. Parker, J. Steyn, and R. Woods, “Mechanism of mixed dithiophosphate and mercaptobenzothiazole collectors for Cu sulfide ore minerals,” *Minerals Engineering*, vol. 109, pp. 80–97, 2017, doi: 10.1016/j.mineng.2017.03.002.
- [88] S. Mo, H. Q. Luo, and N. B. Li, “Study on the influences of two thiazole flavor ingredients on Cu corrosion caused by chloride ion,” *Journal of Colloid And Interface Science*, 2017, doi: 10.1016/j.jcis.2017.06.075.
- [89] M. Redouane-Salah, J.; Malouki, M. A.; Khennaoui, B.; Santaballa, J. A.; Canle, “Simulated sunlight photodegradation of 2-mercaptobenzothiazole by heterogeneous photo-Fenton using a natural clay powder,” *Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, no. 2, pp. 1783–1793, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.011>.
- [90] Y. Y. Qin, H. Li, J. Lu, Y. Ding, C. Ma, X. Liu, Z. Liu, P. Huo, “Photocatalytic degradation of 2-Mercaptobenzothiazole by a novel Bi₂WO₆ nanocubes / In(OH)₃ photocatalyst: Synthesis process, degradation pathways, and an enhanced

- photocatalytic performance mechanism study,” *Applied Surface Science*, vol. 481, pp. 1313–1326, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.03.244.
- [91] A. A. Mazioti, A. S. Stasinakis, G. Gatidou, N. S. Thomaidis, and H. R. Andersen, “Sorption and biodegradation of selected benzotriazoles and hydroxybenzothiazole in activated sludge and estimation of their fate during wastewater treatment,” *Chemosphere*, vol. 131, pp. 117–123, 2015, doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.03.029.
- [92] M. Ghasem and K. Aboutalebi, “Enhancement the anticorrosive resistance of epoxy coatings by incorporation of CeO₂ @ polyaniline @ 2-mercaptobenzothiazole nanocomposite,” *Synthetic Metals*, vol. 250, no. October 2018, pp. 63–72, 2019, doi: 10.1016/j.synthmet.2019.03.001.
- [93] M. Amini, R. Naderi, M. Mahdavian, and A. Badiei, “Effect of Piperazine Functionalization of Mesoporous Silica Type SBA-15 on the Loading Efficiency of 2-Mercaptobenzothiazole Corrosion Inhibitor,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 59, no. 8, pp. 3394–3404, 2020, doi: 10.1021/acs.iecr.9b05261.
- [94] P. Jing, M. Hou, P. Zhao, X. Tang, and H. Wan, “Adsorption of 2-mercaptobenzothiazole from aqueous solution by organo-bentonite,” *Journal of Environmental Sciences*, vol. 25, no. 6, pp. 1139–1144, 2013, doi: 10.1016/S1001-0742(12)60166-1.
- [95] F. Jiao, W. Q. Qin, R. Z. Liu, and X. J. Wang, “Adsorption mechanism of 2-mercaptobenzothiazole on chalcopyrite and sphalerite surfaces: Ab initio and spectroscopy studies,” *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, vol. 25, no. 7, pp. 2388–2397, 2015, doi: 10.1016/S1003-6326(15)63854-7.
- [96] J. Ramírez Cano and L. Veleza, “Adsorption kinetics of benzothiazole and 2-mercaptobenzothiazole on microcrystalline gold and silver surfaces,” *Solid State Phenomena*, vol. 227, pp. 99–102, 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.227.99.
- [97] N. Wang et al., “Study on adsorption performance of 2-amino-4-methylbenzothiazole onto chemical modification adsorption resins,” *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, vol. 54, no. 4, pp. 507–522, 2019, doi: 10.1080/01496395.2018.1508230.
- [98] A. A. Rouhaninezhad, S. Hojati, and M. N. Masir, “Adsorption of Cr (VI) onto micro- and nanoparticles of palygorskite in aqueous solutions: Effects of pH and humic acid,” *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 206, no. September, p. 111247, 2020, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.111247.
- [99] E. C. Nnadozie and P. A. Ajibade, “Adsorption, kinetic and mechanistic studies of Pb(II) and Cr(VI) ions using APTES functionalized magnetic biochar,” *Microporous and*

- Mesoporous Materials, vol. 309, no. August, 2020, doi: 10.1016/j.micromeso.2020.110573.
- [100] US Department of Labor, “Health Effects of Hexavalent Chromium,” OSHA Fact Sheet, vol. 2014, no. 1st October, pp. 1–2, 2006, https://www.osha.gov/OshDoc/data_General_Facts/hexavalent_chromium.pdf.
- [101] B. L. Johnson, “A Review of ‘Concise Guide to Workplace Safety and Health: What You Need to Know, When You Need it,’” *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, vol. 17, no. 4, pp. 1013–1014, 2011, doi: 10.1080/10807039.2011.588163.
- [102] X. Shi, Y. Qiao, X. An, Y. Tian, and H. Zhou, “High-capacity adsorption of Cr(VI) by lignin-based composite: Characterization, performance and mechanism,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 159, no. Vi, pp. 839–849, 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.05.130.
- [103] N. K. Wong, “Chromium (VI) and Oxyanion Remediation Of Vadose Zone Soils With Zero Valent Iron (ZVI) and Biological Reduction,” Phd Thesis, University of Nevada, Las Vegas, 2019.
- [104] N. R. Martone, “Determination of Trivalent and Hexavalent Chromium with Mass Balance in Dietary Supplements Using Speciated Isotope Dilution Mass Spectrometry,” Phd Thesis, Duquesne University In, 2011.
- [105] Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire, “Décrets, arrêtés, circulaires,” *Journal Officiel De La République Française*, vol. 5, pp. 21–144, 2020.



CHAPITRE II

**ECHANGE IONIQUE ET ETUDE DES
PROPRIETES TEXTURALES ET
STRUCTURALES**

II.1. INTRODUCTION

L'objectif de ce chapitre est de modifier la zéolithe X par échange ionique par le cuivre à différents taux, le protocole d'échange ionique a été bien détaillé. Les échantillons zéolithiques ont été caractérisés par plusieurs techniques physico-chimiques afin d'étudier les propriétés texturales, structurales et la composition chimique de la zéolithe X après échange.

II.2. PROTOCOLE DE L'ECHANGE IONIQUE

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

L'échange ionique de zéolithe X par le cuivre (Cu^{2+}) a été effectué selon la littérature [1]: A température ambiante 2 g de zéolithe de référence (NaX) a été agitée avec 100 ml de solution de chlorure de cuivre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) à différentes concentrations (0,005, 0,02, 0,08 et 0,2 moles/L) pendant 24 heures. Le mélange a été filtré et le solide a été rincé 5 fois avec 20 ml d'eau distillée, après lavage le solide est séché pendant une nuit à 353 K. A l'équilibre, les solutions d'échange ont un pH varie de 3,7 à 6,2. Ces valeurs sont globalement en concordance avec le domaine de stabilité de la NaX avec un pH compris entre 4 et 11 [2]. Les conditions de la réaction d'échange sont représentées dans le tableau II.1

Tableau II. 1: Condition d'échange ionique

Zéolithes	concentration initiale de $[\text{Cu}^{2+}]$ (mol L^{-1})	pH de filtrat
NaX	0	-
Cu(27)X	0,005	6,2
Cu(51)X	0,020	5,8
Cu(75)X	0,080	4,5
Cu(88)X	0,200	3,7

II.3. CARACTERISATIONS

Les caractérisations physico-chimiques permettent l'analyse quantitative et qualitative des matériaux en déterminant leurs propriétés structurales et texturales afin de confirmer leurs compositions et d'identifier des défauts. Les techniques d'analyse effectués dans notre travail sont:

- Analyse élémentaire par spectroscopie d'absorption atomique (SAA).
- Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX).

- Infrarouge à transformé de Fourier (FTIR).
- Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie EDX couplée au MEB.
- Analyses thermodifférentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG).
- Etude texturale par adsorption-désorption de N₂ à 77K.
- Propriété morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB).

II.3.1. Analyse élémentaire (SAA)

L'analyse élémentaire est effectuée par spectroscopie d'absorption atomique (Perkin-Elmer Precisely AAnalyst 400). Les échantillons sont d'abord dissous dans un couple HF-H₃BO₃. 0,1 g de chacun des échantillons, a été mélangé avec 3 ml de HF (3N), agitation jusqu'à dissolution totale, ensuite nous ajoutons une solution aqueuse avec 0,3 g de H₃BO₃[3]; nous complétons dans une fiole jaugée de 100 ml. Les solutions sont ensuite introduites dans le spectrophotomètre.

L'intensité est ensuite corrélée à la quantité de chaque élément. Dans cette étude, la technique SAA est utilisée pour déterminer les teneurs en métal Cu, afin de déterminer le taux d'échange de chaque échantillon.

Le taux d'échange a été calculé en utilisant la formule II. 2 [4]

$$\text{Taux d'échange /Na}^+ (\%) = \frac{\text{Na}^+ \text{ restante}}{\text{Na}^+ \text{ initiale}} \times 100 \quad (\text{II.1})$$

$$\text{Taux d'échange /Cu}^{2+} (\%) = \frac{\text{Na}^+ \text{ échangés}}{\text{Na}^+ \text{ initiale}} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

Na⁺ initiale: Nombre de Na dans la maille élémentaire de la zéolithe X; 87 cations de Na⁺

Na⁺ restante sont calculé par l'analyse de cation Cu²⁺ dans la zéolithe et le convertir en cation de Na⁺.

Na⁺ échangé = Na⁺ initiale - Na⁺ restante

Les échantillons échangés sont nommés Cu(x)X, où X signifie une zéolithe dérivée d'une zéolithe X, échangée avec des ions Cu²⁺ et x est le taux d'échange, les ions échangés étant Na⁺.

Par exemple : Cu(75)X signifie que 75% du Na⁺ de la zéolithe a été échangé avec Cu²⁺.

Les taux d'échange, nombre des cations introduits et la formule de la maille élémentaire des zéolithes sont regroupées dans le tableau II. 2

CHAPITRE II : ECHANGE IONIQUE ET ETUDE DES PROPRIETES TEXTURALES ET STRUCTURALES

Tableau II. 2: Composition élémentaire des matériaux zéolithiques

Zéolithes	[Na ⁺] cations/ maille élémentaire	[Cu ²⁺] cations/ maille élémentaire	Formule de la maille élémentaire
NaX	87,0	0	Na ₈₇ (AlO ₂) ₈₇ (SiO ₂) ₁₀₅ 250H ₂ O
Cu(27)X	63,6	11,7	Cu _{11,7} Na _{63,6} (AlO ₂) ₈₇ (SiO ₂) ₁₀₅ 195H ₂ O
Cu(51)X	42,6	22,2	Cu _{22,2} Na _{42,6} (AlO ₂) ₈₇ (SiO ₂) ₁₀₅ 192H ₂ O
Cu(75)X	21,8	32,6	Cu _{32,6} Na _{21,8} (AlO ₂) ₈₇ (SiO ₂) ₁₀₅ 192H ₂ O
Cu(88)X	10,4	38,3	Cu _{38,3} Na _{10,4} (AlO ₂) ₈₇ (SiO ₂) ₁₀₅ 185H ₂ O

II. 3.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes de diffraction des rayons X des différents échantillons ont été collectés sur 2θ dans un intervalle de 5 à 80°, avec un rayonnement de cuivre ($\lambda\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$) en utilisant un diffractomètre à rayons X (D8 ADVANCE BRUKER). Des enregistrements lents ont été effectués en mode pas à pas de 0,0205°.

Les diffractogrammes présentés dans les Figures II.1-5 montrent que pour tous les échantillons, les pics les plus intenses caractéristiques du NaX [5] persistent après la réaction d'échange, mais leur intensité a relativement diminué pour la majorité des solides. Quelques pics de faible intensité appropriés au 13X ont disparu après l'échange, cette évolution pourrait s'expliquer par la répartition des cations Cu²⁺ dans des sites qui correspondent à ceux occupés par le Na⁺. La même évolution a été observée lors de l'introduction du Zn²⁺ [6].

Pour les échantillons Cu(27)X et Cu(51)X, on remarque qu'il a une structure bien ordonnée vu la présence des pics attribués à la réflexion (111) mais toujours moins intense par rapport au NaX. L'échantillon Cu(75)X présente un faible ordre structural par rapport aux autres solides. Une comparaison de ces spectres montre que l'insertion du cuivre n'a pas vraiment affecté la structure, à l'exception de Cu(88)X où la majorité des pics sont disparus et l'intensité des pics restants a considérablement diminué, donc Cu(88)X est significativement détérioré. On sait que la taille et la charge des cations échangeables affectent la structure de la zéolithe pendant le processus d'échange.

CHAPITRE II : ECHANGE IONIQUE ET ETUDE DES PROPRIETES TEXTURALES ET STRUCTURALES

Sur les diffractogrammes de Cu(75)X (figure II. 4) et Cu(88)X (figure II. 5), deux pics supplémentaires sont observés aux alentours de 2θ 16,1° et 39,7°. Ces pics pourraient être attribués à la présence de particules de CuO [7].

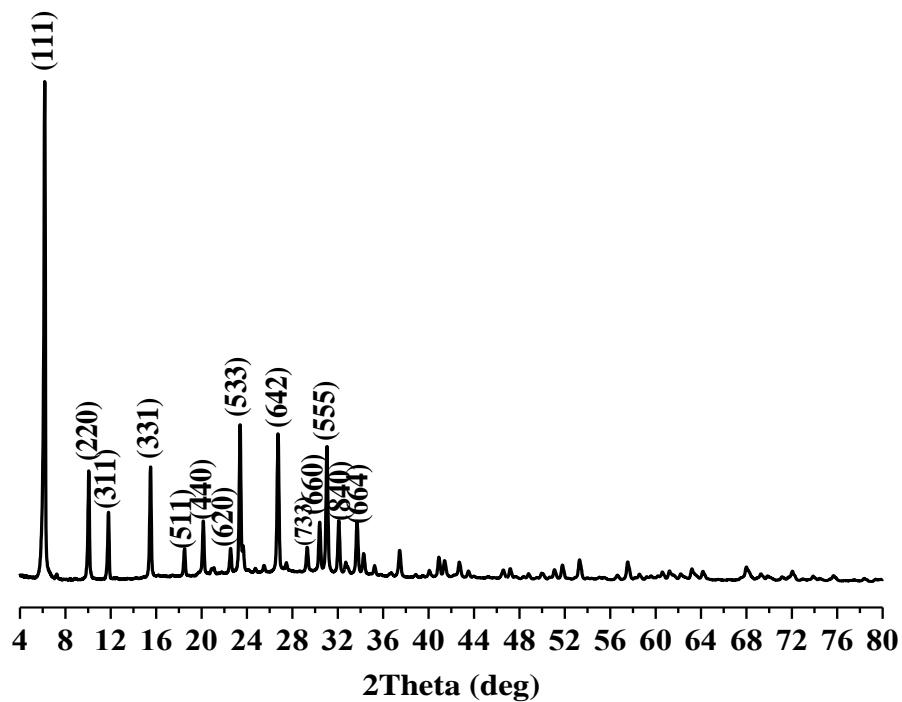


Figure II.1: Diffractogramme de rayon X de la zéolithe X

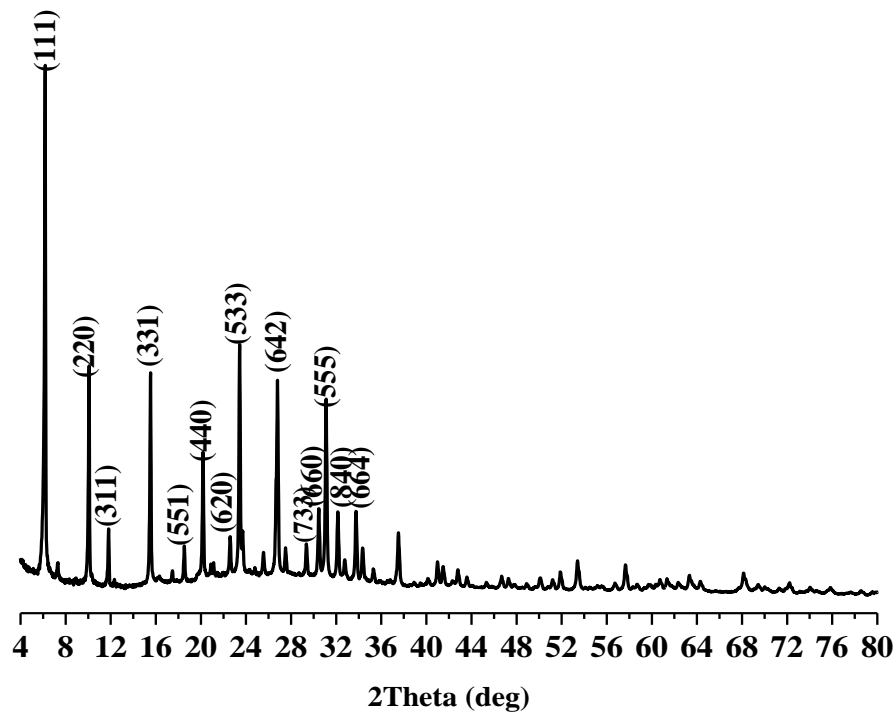


Figure II.2: Diffractogramme de rayon X de Cu(27) X

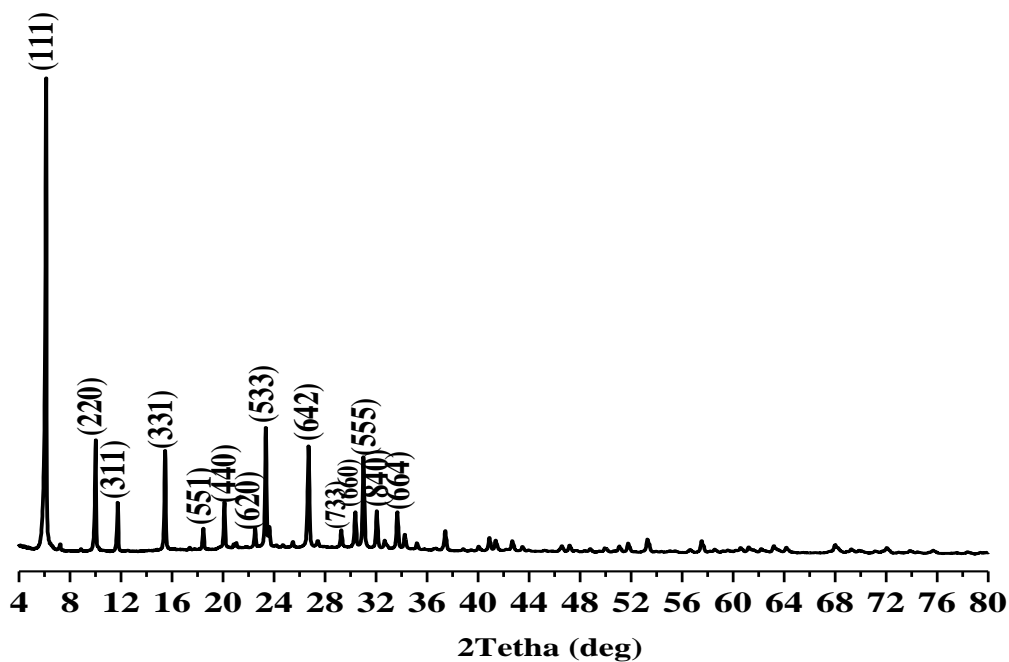


Figure II.3: Diffractogramme de rayon X de Cu(51)X.

* CuO

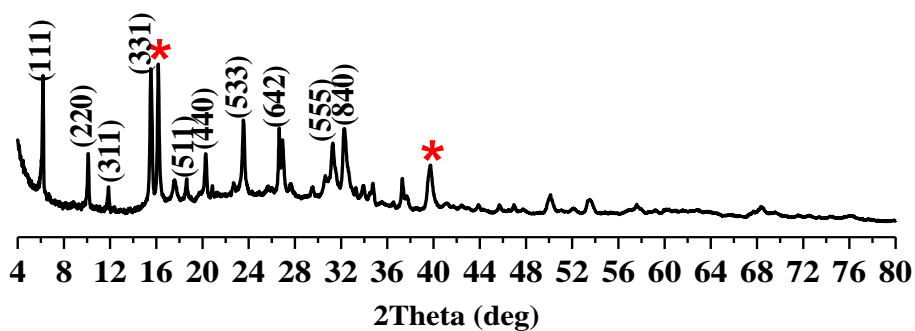


Figure II.4: Diffractogramme de rayon X de Cu(75)X

* CuO

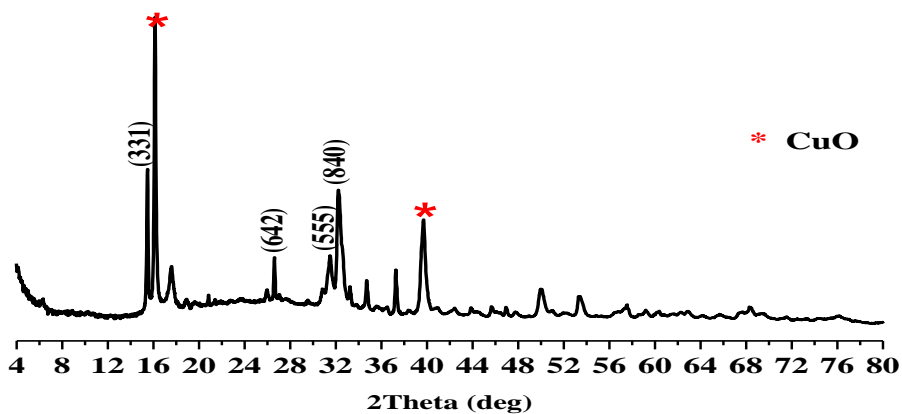


Figure II.5: Diffractogramme de rayon X de Cu(88)X

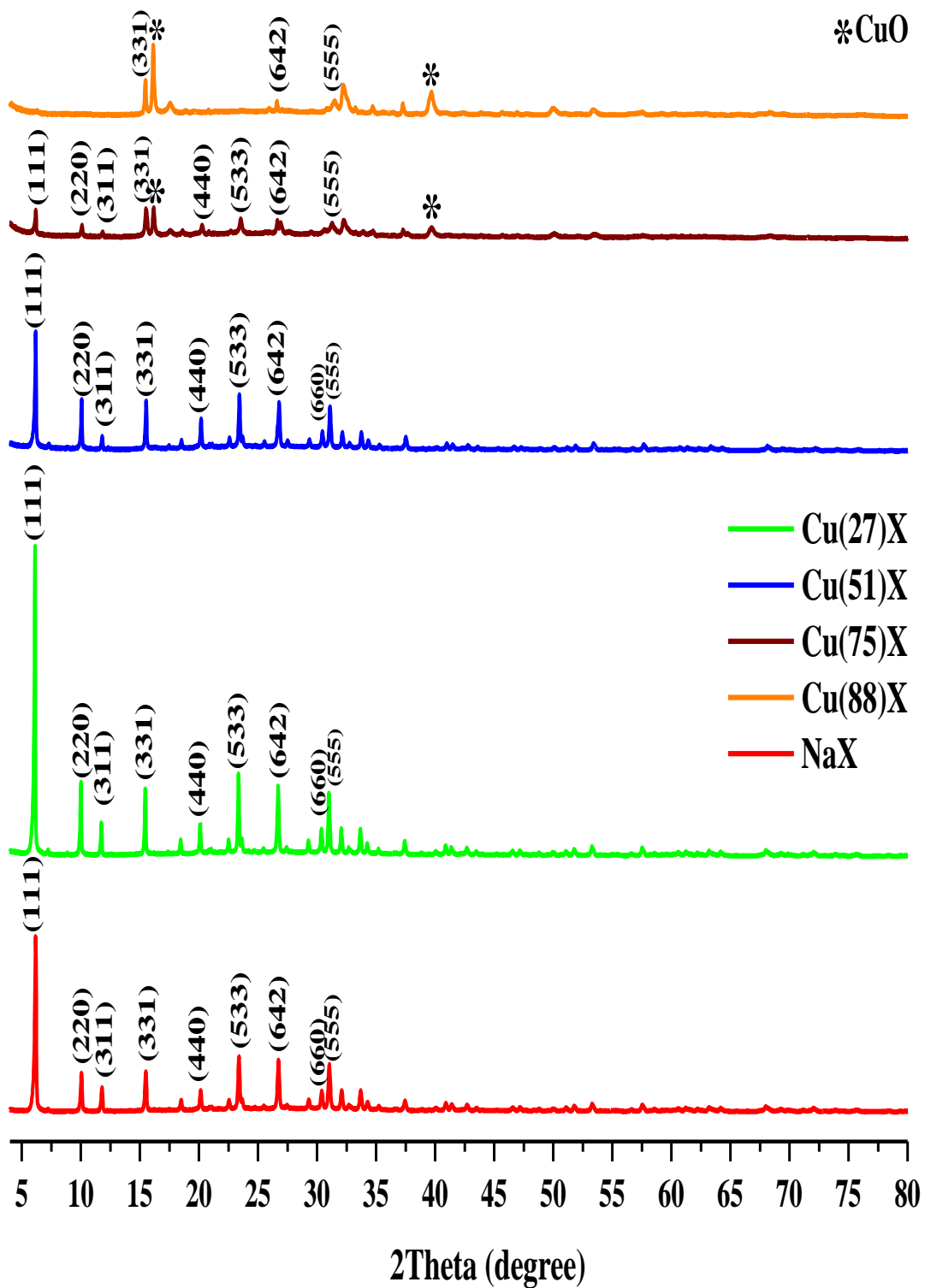


Figure II.6: Diffractogrammes de rayon X de NaX et Cu(x)X

II.3.2.1. Cristallinité

Afin de contrôler l'évolution du pourcentage de cristallinité en fonction du taux d'échange, la cristallinité (C) a été calculé en utilisant l'équation II.3

$$C = \frac{\sum H}{\sum H_0} \quad \text{(II.3)}$$

Où :

H : les largeurs à mi-hauteur des pics caractéristiques de l'échantillon échangé

H₀ : les largeurs à mi-hauteur des pics caractéristiques de la zéolithe NaX utilisés lors du calcul :(111), (220), (331), (440), (533), (642), (660) et (555)

La figure II.7 montre que la cristallinité diminue au fur et à mesure que les cations Cu²⁺ sont introduits à l'intérieur de la charpente zéolithique, la même évolution a été trouvée par Hammoudi et al. dans le cas de l'échange de la zeolithe X par le zinc [5]. Ceci confirmerait la sensibilité de la structure cristalline à l'égard de l'introduction des Cu²⁺. La perte de cristallinité reste faible pour les échantillons zéolithique, à l'exception de Cu(88)X, la cristallinité est chutée attendant 38%. L'augmentation du nombre de cations Cu²⁺ causerait ainsi des distorsions au sein de l'édifice cristallin, dues vraisemblablement à la forte interaction exercée par ces cations vis-à-vis des oxygènes de la charpente zéolithique, de sorte à conduire à la dégradation de la structure zéolithique [8] .

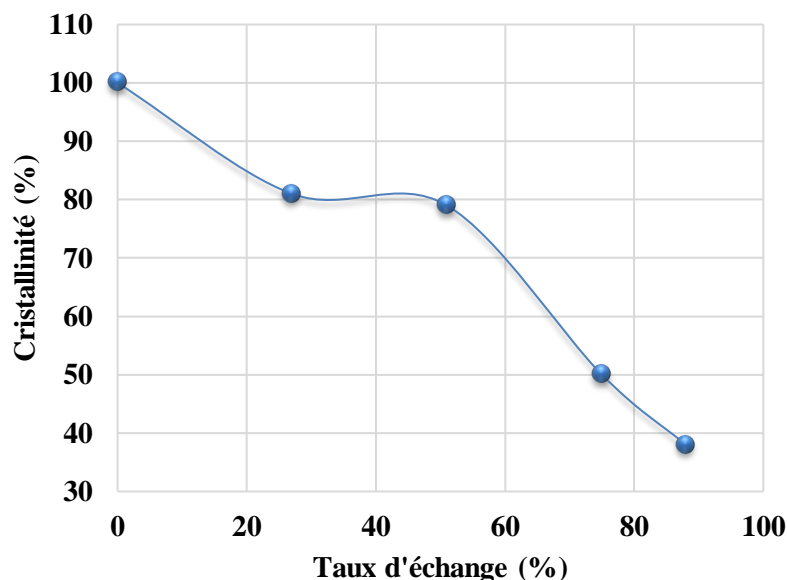


Figure II.7: Evolution de la cristallinité en fonction du taux d'échange

CHAPITRE II : ECHANGE IONIQUE ET ETUDE DES PROPRIETES TEXTURALES ET STRUCTURALES

II.3.2.2. Taille des cristallites

La taille moyenne des cristallites peut être estimée à partir de la largeur des pics caractéristiques du 13X en utilisant l'équation de Scherrer [9]:

$$D = \frac{K \lambda}{B_{hkl} \cos \theta} \quad (\text{II.4})$$

Où:

K: constante de Scherrer ou le facteur de forme, 0,9 (car la forme de la cristallite est inconnue) ;

λ : longueur d'onde CuK α de 1,5418 Å ;

β_{hkl} : largeur totale à mi-hauteur (FWHM) du pic des caractéristiques de diffraction du NaX en radians ;

θ : l'angle de diffraction de Braggs.

Le tableau II. 3 regroupe les valeurs de la taille moyenne des cristallites déterminées. Les résultats montrent que les cristallites sont affectées par la présence du cuivre. Ce résultat indique que le cuivre s'est introduit dans le réseau zéolithique, le même résultat a été trouvé par Hidouri et al.[10]. A l'exception de Cu(75)X où la taille des cristallites est de 387,83 Å, les défauts de structure entraînent l'élargissement du profil de diffraction. Ainsi, plus la taille des cristallites réduisent, plus les pics de diffraction s'élargissent, par contre le diffractogramme de poudre d'un solide cristallin est constitué des pics très fins lorsqu'il ne contient pas de contraintes de maille [11].

Tableau II.3: Évolution de la taille des cristallites en fonction du taux d'échange

Zéolithes	D ₁₁₁ (Å)	D ₂₂₀ (Å)	D ₃₃₁ (Å)	D ₄₄₀ (Å)	D ₅₃₃ (Å)	D ₆₄₂ (Å)	D ₆₆₀ (Å)	D ₅₅₅ (Å)	D _{moy} (Å)
NaX	534,90	549,81	554,35	542,32	526,57	505,77	479,91	475,18	521,10
Cu(27)X	648,34	644,95	644,12	646,99	651,01	657,00	665,80	667,61	653,23
Cu(51)X	628,57	628,06	630,24	634,82	639,59	645,95	654,68	656,41	639,79
Cu(75)X	572,83	515,41	433,79	374,50	339,80	309,13	280,82	276,34	387,83

CHAPITRE II : ECHANGE IONIQUE ET ETUDE DES PROPRIETES TEXTURALES ET STRUCTURALES

II. 3. 3. Composition chimique

La composition chimique des zéolithes a été déterminée à travers la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) attachée au MEB.

Les résultats de la spectroscopie aux rayons X à dispersion d'énergie (EDX) des différentes zéolithes sont regroupées dans le tableau II. 4. Pour tous les échantillons, les rapports Si/Al obtenus sont presque les mêmes et dans le domaine de définition de la zéolithe X (Si/Al <1,5) [12]. L'augmentation du poids du Cu% dans les zéolithes échangées est proportionnelle à l'augmentation du taux d'échange. Par exemple, les valeurs de Cu% en poids sont de 10,64 et 2,02 pour Cu(88)X et Cu(27)X, respectivement.

Tableau II. 4: Composition chimique

Zéolithes	Composition chimique					
	Si (wt%)	Al (wt%)	O (wt%)	Na (wt%)	Cu (wt%)	Si/Al
NaX	20,32	16,79	46,20	10,24	-	1,21
Cu(27)X	19,69	16,58	46,38	8,84	2,02	1,19
Cu(51)X	18,71	15,12	44,08	4,90	6,80	1,24
Cu(75)X	20,15	17,74	47,46	2,08	8,15	1,14
Cu(88)X	17,98	14,94	47,60	1,24	10,64	1,20

II. 3.4. Infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)

Pour plus d'information, les zéolithes ont subi une spectroscopie infrarouge. Les zéolithes sont caractérisées dans la région 400 à 4000 cm^{-1} , cet intervalle contient le plus grand nombre d'informations de la structure de la zéolithe qui sont représentées dans le tableau II.5 [13].

Les spectres FTIR de NaX et des solides échangés par le cuivre sont présentés dans la figure II. 8. Le spectre de NaX illustre la présence de toutes les bandes relatives aux vibrations caractéristiques de la zéolithe X.

Les bandes à 3493 et 1652 cm^{-1} sont attribuées à l'étirement et à la flexion de l'eau adsorbée par H-O-H [14].

La bande à 999 cm^{-1} est due à l'étirement antisymétrique de Si-O-Al des liaisons T-O, (où T = Si ou Al). De plus, La bande à 773 cm^{-1} correspond au mode vibratoire de l'anneau S4R (T-O-T), tandis que l'absorption à 580 cm^{-1} est attribué à l'élongation symétrique dues à la

CHAPITRE II : ECHANGE IONIQUE ET ETUDE DES PROPRIETES TEXTURALES ET STRUCTURALES

présence de double-six anneaux (D6R). Aussi, Les deux bandes à 696 et 478 cm^{-1} sont affectées respectivement aux modes d'étirement symétrique de Si-O-Al et la déformation de liaison T-O [15].

Les spectres donnés pour les zéolithes échangées par le Cu montrent clairement que l'augmentation de la concentration de cuivre a causé la diminution continue de l'intensité de l'ensemble des pics d'absorption.

Pour Cu(75)X et Cu(88)X, nous remarquons que l'intensité de la bande d'étirements symétrique dues à la présence de D6R et celle de l'étirement symétrique de vibration de liaison T-O-T ont chuté considérablement. Il est intéressant de noter que ces deux bandes sont causées par des vibrations relatives à des liaisons externes entre tétraèdres (sensible à la structure), donc ce déplacement est peut-être dû aux nombres des cations élevés introduits dans l'armature zéolithique [8][16].

L'utilisation de l'infrarouge sur la zéolithe permet d'identifier les divers groupements hydroxyles (-OH). Il est aussi possible de localiser et de différencier les OH liés à des atomes de silicium (Si-OH), et d'aluminium (Al-OH), ou aux deux (Al-OH-Si), appartenant à la structure ou localisés sur des entités hors charpente voire hors réseau. Les ondes de vibration des groupes Si-OH et Al-OH structuraux se situe entre 3800-3400 cm^{-1} pour la zéolithe X [17]. Pour les zéolithes échangées des bandes vers 3300 et 3550 cm^{-1} pour les Al-OH-Si de la charpente, ont été attribuées aux OH des cages sodalites et des OH situés dans la supercage.

Tableau II.5: Principales vibrations IR caractéristiques de la NaX

Vibrations internes des tétraèdres TO₄	Elongation asymétrique	1250-950
	Elongation symétrique	720-650
	Déformation de liaison T-O	500-420
Vibrations du squelette zéolithique	Double cycle D4R ou D6R	650-500
	Ouvertures des pores	420-300
	Elongation symétrique	820-750
	Elongation asymétrique	1150-1050

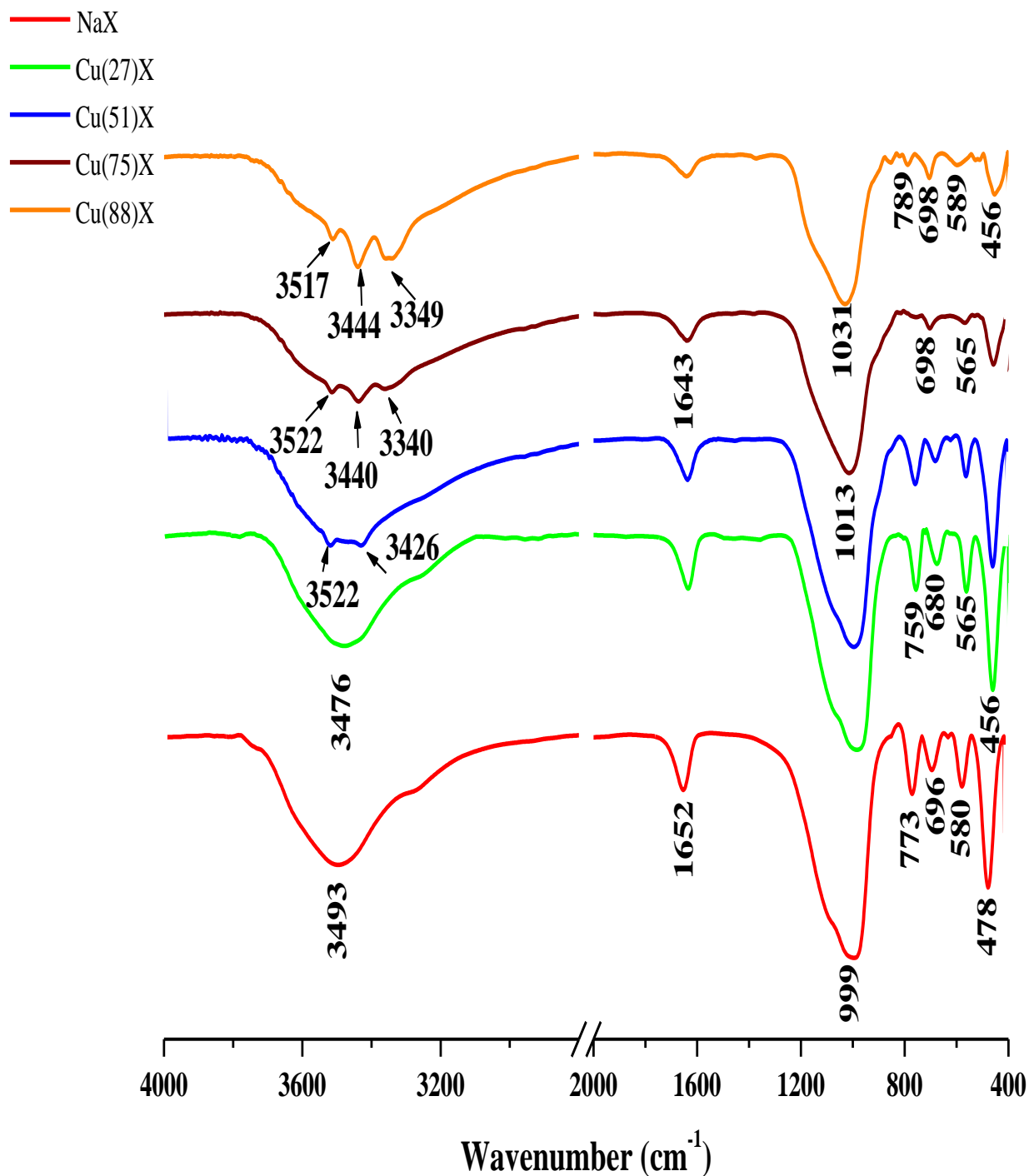


Figure II.8: Spectre infrarouge des échantillons zéolithiques

I. 3. 5. Analyses thermogravimétrique (ATG) et thermodifférentielle (ATD)

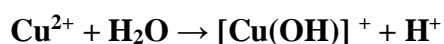
Les analyses thermogravimétrique (ATG) et thermodifférentielle (ATD) ont été effectuées sur un appareil TGA/DSC 3⁺ STAR^e System METTLER TOLEDO. L'analyse est

CHAPITRE II : ECHANGE IONIQUE ET ETUDE DES PROPRIETES TEXTURALES ET STRUCTURALES

effectuée sous flux d'air de 40 ml/min, dans un domaine de températures entre 25 et 1000 °C, avec une rampe de 5°C/min. Nous nous sommes spécialement intéressés aux effets thermiques provoquant l'élévation de température sur la NaX, Cu(27)X, Cu(51)X, Cu(77)X et Cu(88)X. Les courbes ATD-ATG sont illustrées sur les figures II.9 (a-e).

Les courbes de ATD pour les zéolithes NaX et Cu(x)X montrent la présence d'un pic endothermique à 100 °C, s'étendant 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. [18]

Pour l'ensemble des échantillons Cu(x)X, 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. [19] a montré 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.

Le dernier pic exothermique pour Cu(51)X, Cu(75)X et Cu(88)X est probablement dû à l'amorphisation de ces échantillons. Gu et al. [20] 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 pic endothermique. Ce déplacement de température peut être justifié par l'insertion des cations Cu²⁺. 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 984 °C et 795 °C pour Cu(27)X et Cu(88)X, respectivement.

D'après les courbes thermogravimétriques des échantillons (13X et Cu(x)X), 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. A l'exception de Cu(88)X, où la perte de masse est plus élevée (26%). Cette différence peut être liée au taux d'échange élevé. D'autre part, l'analyse thermogravimétrique de Cu(75)X et Cu(88)X a montré des niveaux différents de perte de masse.

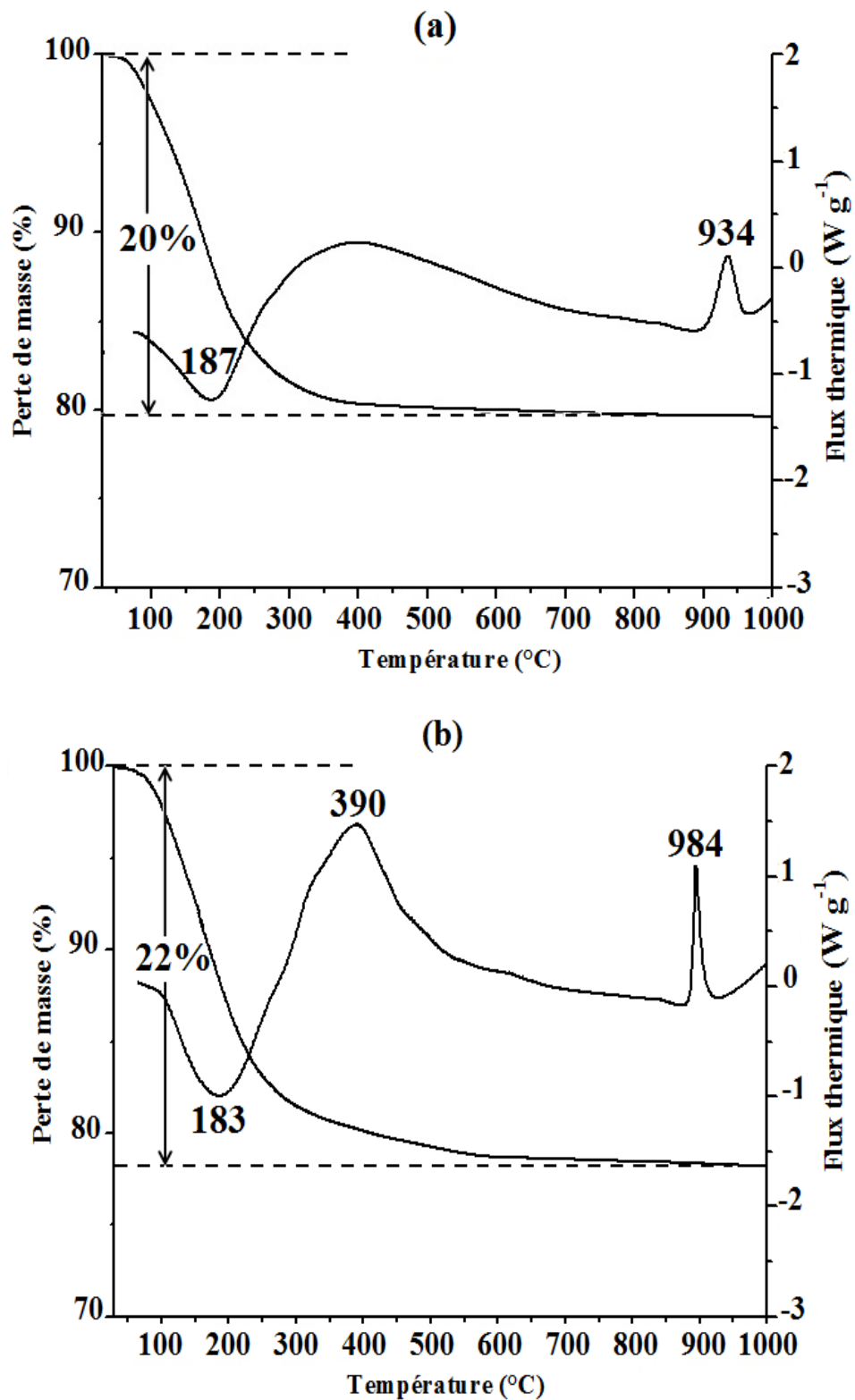


Figure II. 9: Courbes ATD/ATG de NaX (a) et Cu(27)X (b)

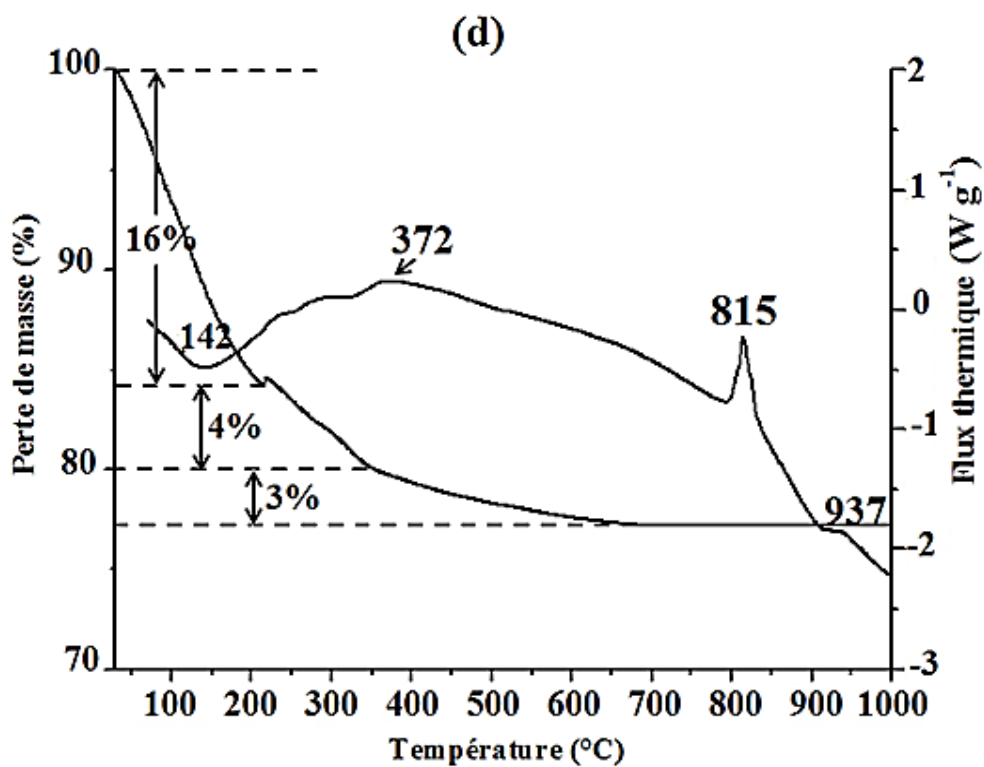
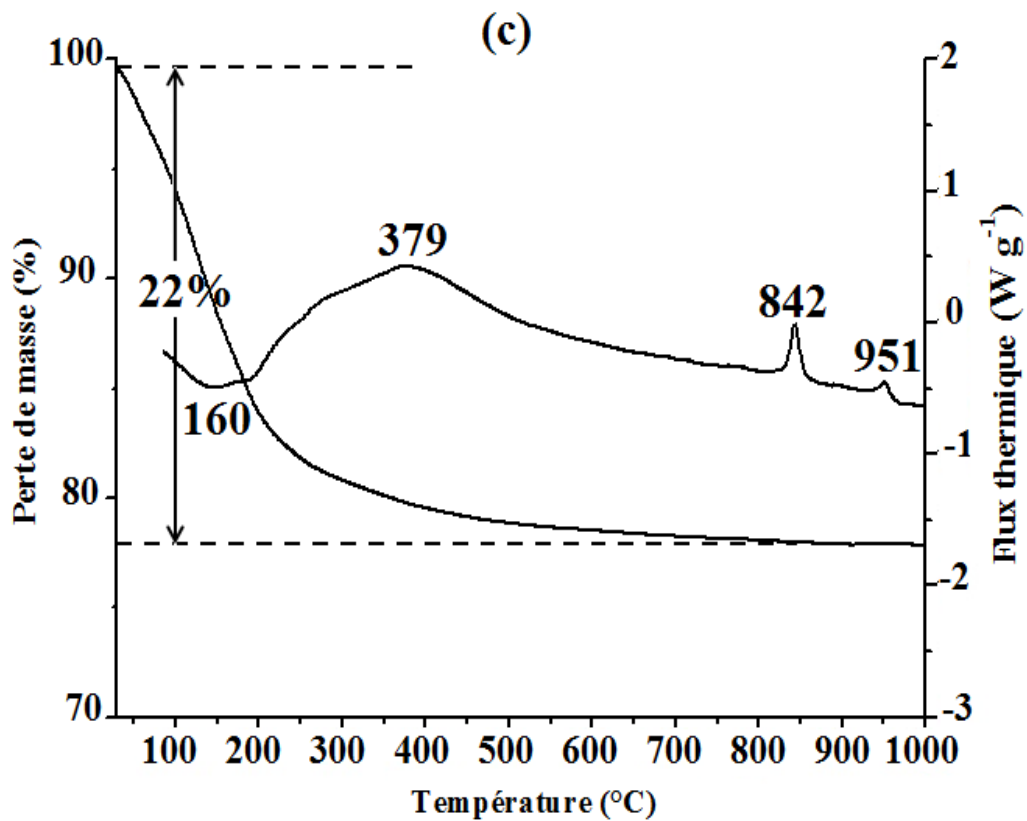


Figure II. 9: Courbes ATD/ATG de $Cu(51)X(c)$ et $Cu(75)X(d)$.

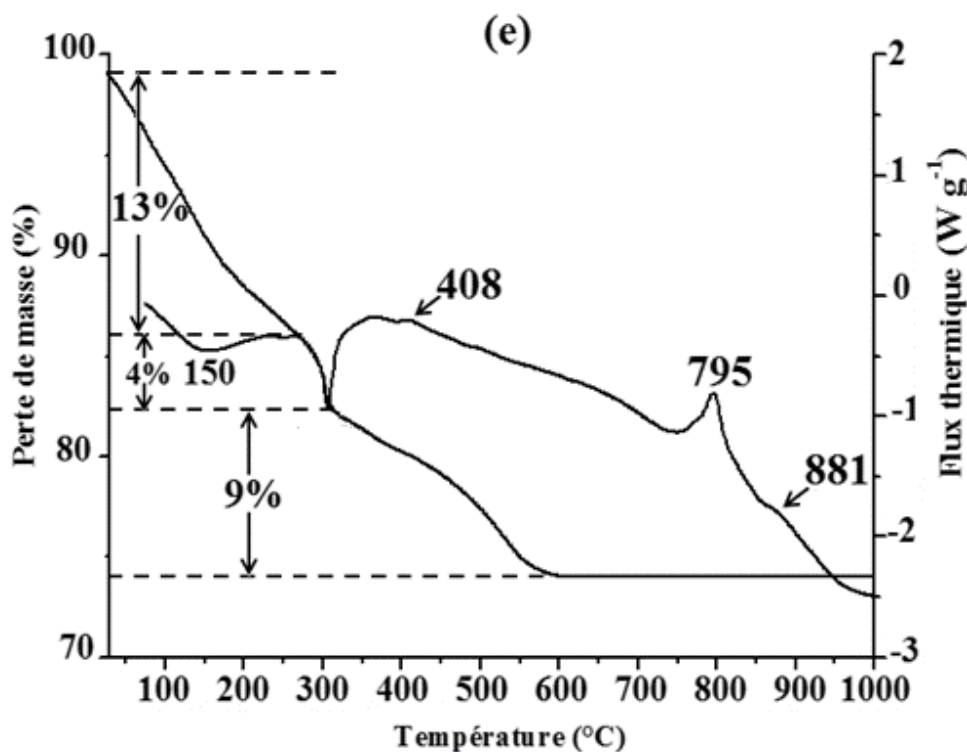


Figure II. 9: Courbes ATD/ATG de Cu(88)X(e)

II. 3. 6. Analyse texturale par adsorption d'azote

La porosité du matériau (taille des pores, surface spécifique et volume poreux) peut être évaluée par analyse volumétrique d'adsorption d'azote à 77 K. Cette méthode est basée sur l'adsorption et la désorption de quantités de gaz inertes (N₂) sur la surface à mesurer. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K ont été réalisées sur un appareil Micromeritics ASAP 2020. Avant analyse, les matériaux 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 [21]. Dans cette étude, l'aire de surface spécifique est calculée en utilisant la méthode BET dans la gamme de pression relative [22]. En général, la méthode du t-plot est une technique bien connue qui permet de déterminer les volumes micro- et/ou mésoporeux [23]. 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'adsorption de N₂ adsorbé à P/P₀ = 0,9 sur la branche de désorption. Le volume mésoporeux a été estimé par la différence

CHAPITRE II : ECHANGE IONIQUE ET ETUDE DES PROPRIETES TEXTURALES ET STRUCTURALES

entre le volume total et le volume microporeux. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sur les zéolithes NaX, Cu(27)X, Cu(51)X, Cu(75)X et Cu(88)X sont illustrés dans la figure II.10.

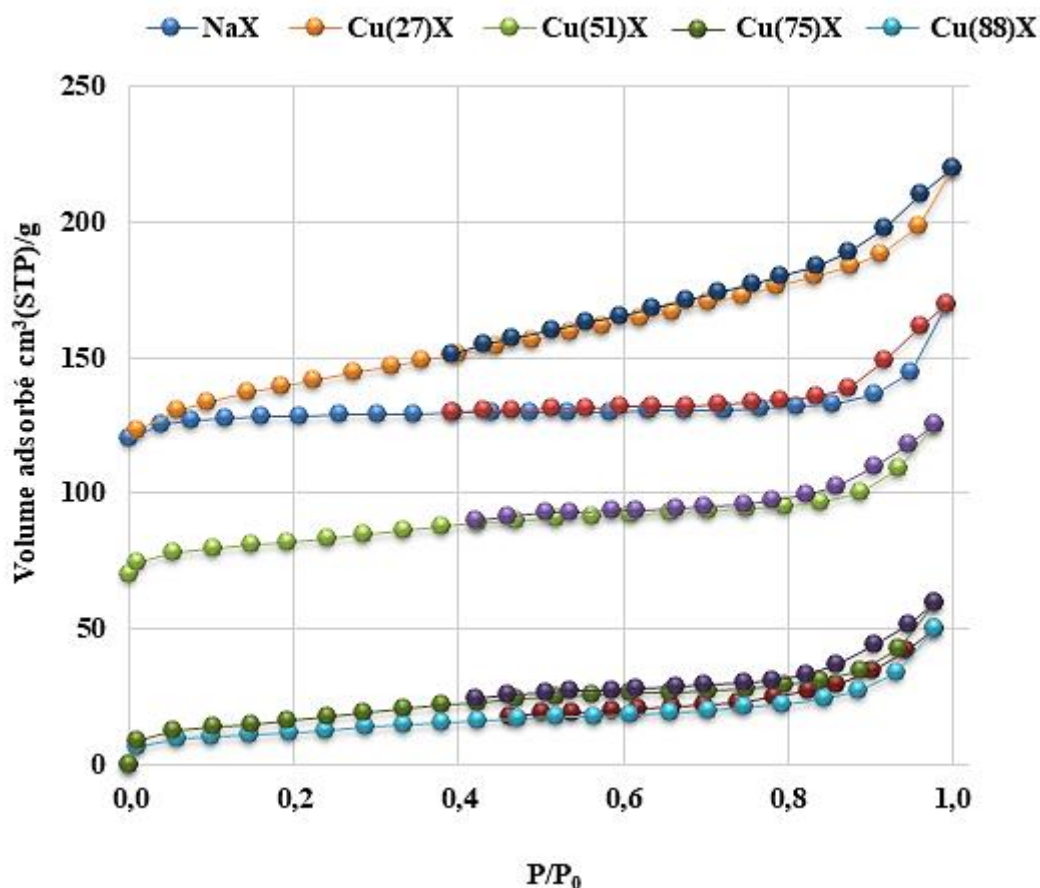


Figure II.10: Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ à 77 K sur NaX et Cu(x)X

L'observation des courbes révèle que dans la majorité des cas les isothermes sont proches du type I de la classification de Brunauer et al. [7]. L'isotherme de type I est spécifique des matériaux microporeux avec une adsorption importante à très faible pression relative et un plateau établi au-delà de cette pression, indiquant l'absence de toute condensation dans des mésopores.

Les courbes d'hystérésis observées sont caractéristiques des adsorbants microporeux dont les couches sont reliées les unes aux autres de manière plus ou moins rigide [8]. Les paramètres texturaux des zéolithes NaX et échangées sont résumés dans le tableau II.6. La surface spécifique diminue avec le taux d'échange pour la majorité des échantillons. Elle passe de 367,04 à 43,12 m² g⁻¹ pour NaX et Cu(88)X, respectivement. La même évolution a été observée

CHAPITRE II : ECHANGE IONIQUE ET ETUDE DES PROPRIETES TEXTURALES ET STRUCTURALES

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 [24]. Par conséquent, le taux d'échange a un impact substantiel sur le volume des micropores des zéolithes échangées au Cu.

Tableau II. 6: Propriétés texturales des matériaux zéolithiques

	NaX	Cu(27)X	Cu(51)X	Cu(75)X	Cu(88)X
S_{BET} (m²/g)	367,04	413,96	246,93	59,93	43,12
Surface externe(m²/g)	7,86	117,79	63,77	57,60	34,27
V_{total} (cm³/g)	0,250	0,239	0,182	0,080	0,064
V_{micropores} (cm³/g)	0,198	0,167	0,100	0,018	0,005
V_{mésopores} (cm³/g)	0,052	0,072	0,082	0,062	0,059

II.3.7. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de donner des images tridimensionnelles d'un échantillon avec une résolution très précise (nanomètre). Cette analyse est principalement basée sur la détection d'électrons secondaires émergeant de la surface d'un matériau sous l'effet d'un faisceau d'électrons primaire balayant la surface de l'échantillon. Le faisceau d'électrons est créé par chauffage d'un filament. L'appareil utilisée est un JEOL, JSM-6360, Japon équipé d'un filament en tungstène. L'échantillon est déposé directement sur un plot en aluminium, fixé avec de l'adhésif en carbone puis placé dans le microscope pour analyser,

Les images relatives des différents matériaux sont représentées sur les figures II.11(a-e). Les clichés indiquent que pour la majorité des matériaux, les propriétés morphologiques des cristallites zéolithique ne sont pas affectées par l'échange ionique. Les cristaux de taille moyenne ayant une forme bipyramide à base carrée caractéristique d'une zéolithe de type faujasite [25]. L'exception de Cu(88)X où la morphologie n'est pas réservée, donc Cu(88)X est détérioré.

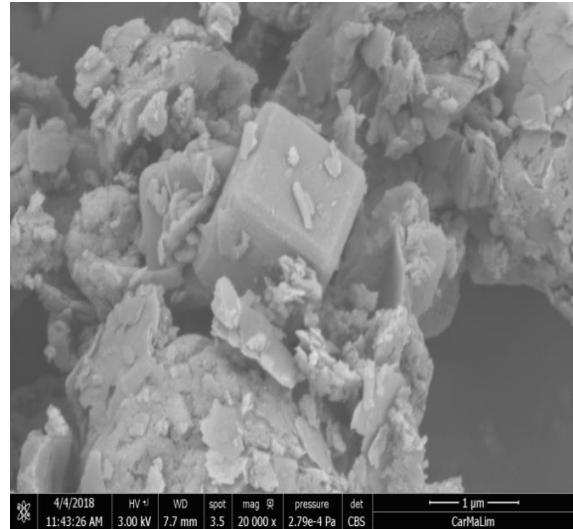
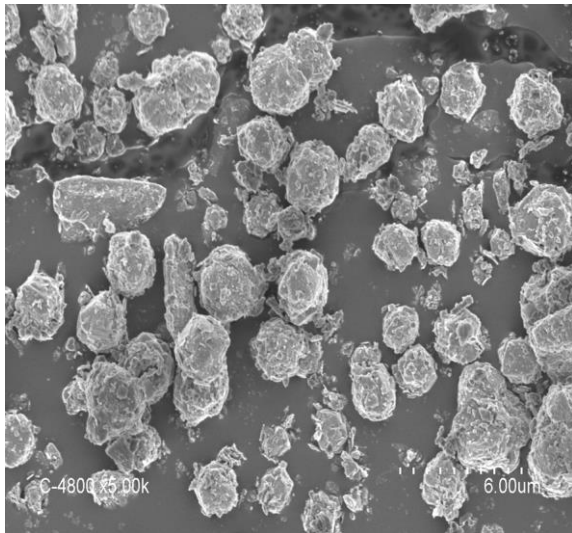


Figure II.11-a: Clichés MEB de NaX

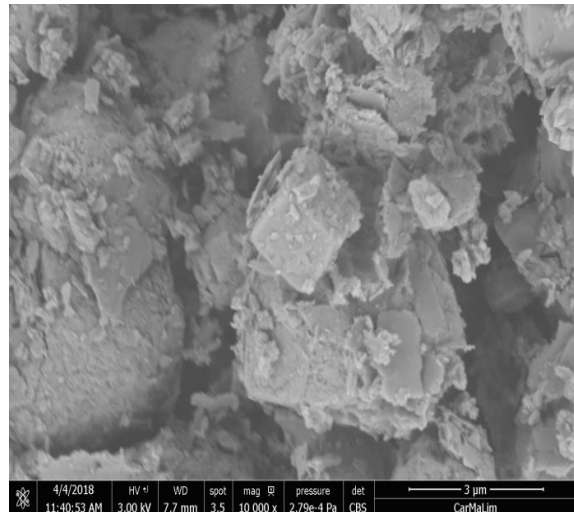
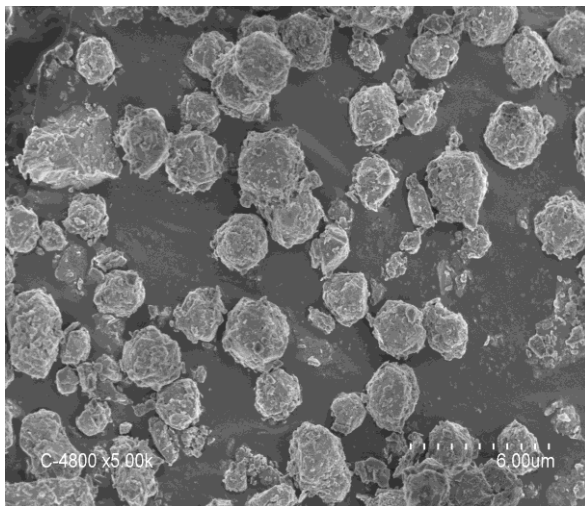


Figure II.11-b: Clichés MEB de Cu(27)X

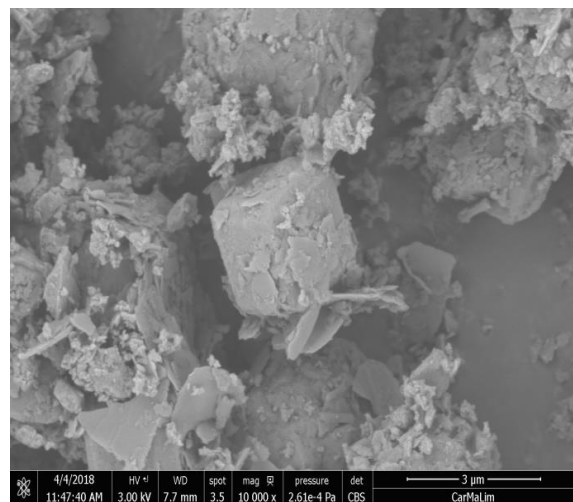
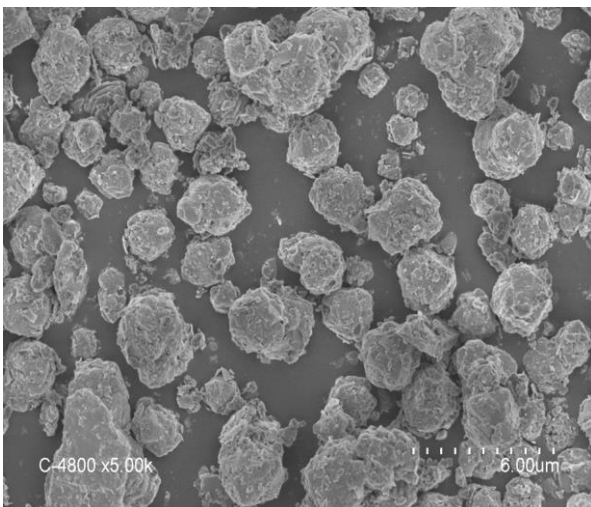


Figure II.11-c: Clichés MEB de Cu(51)X.

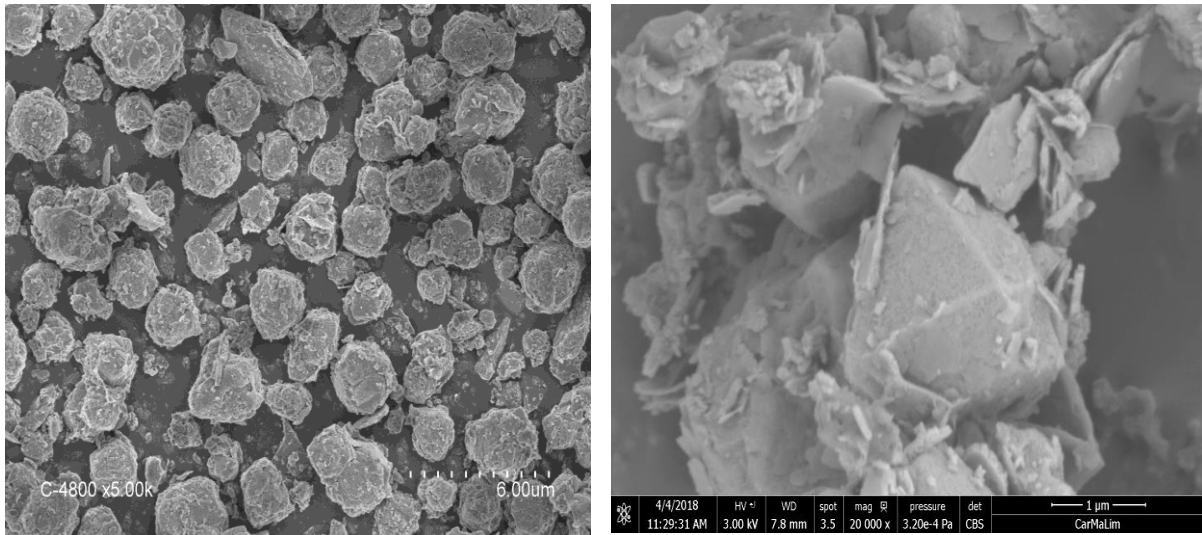


Figure II.11-d: Clichés MEB de Cu(75)X

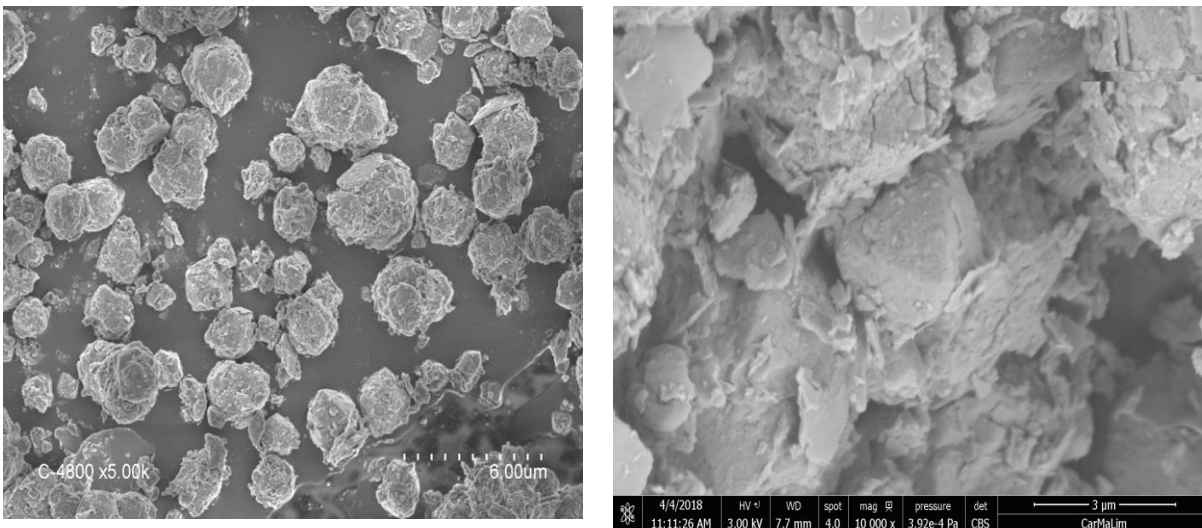


Figure II.11-e: Clichés MEB de Cu(88)X

II.4. CONCLUSION

Dans cet chapitre nous avons effectué l'échange ionique de la zéolithe X par le cuivre à différents taux et caractérisé les échantillons échangés afin de comparer les propriétés structurales et texturales,

D'après les multiples caractérisations (SAA, DEX, EDS, FTIR...), il nous a été possible de déterminer le taux d'échange, la composition, la cristallinité et la morphologie des différents matériaux,

Le remplacement de Na^+ par Cu^{2+} affecte profondément les propriétés absorbantes de la zéolithe NaX, le DRX montre que les pics les plus intenses caractéristiques de la zéolithe X persistent après la réaction d'échange. L'adsorption d'azote par $\text{Cu}(x)\text{X}$ se fait principalement

CHAPITRE II : ECHANGE IONIQUE ET ETUDE DES PROPRIETES TEXTURALES ET STRUCTURALES

à l'intérieur des micropores, la surface spécifique des échantillons échangés par Cu^{2+} est relativement plus faible par rapport à celle du NaX. La perte de la capacité d'adsorption pourrait s'expliquer par une dépopulation des sites cationiques répartis à l'intérieur de la supercage. Les tailles de cristallites sont affectées par la présence du cuivre, indique que le cuivre s'est introduit dans la charpente zéolithique. Les clichés de MEB montrent que l'échange ionique n'affecte pas les propriétés morphologiques des cristallites zéolithique pour la majorité des matériaux. Les cristaux de taille moyenne ayant une forme bipyramide à base carrée caractéristique d'une zéolithe de type faujasite La sensibilité de la structure cristalline des zéolithes à l'égard des cations Cu^{2+} s'expliquerait par la forte affinité exercée par ces cations sur les oxygènes constituant la charpente zéolithique. Cet effet conduit à la distorsion des six oxygènes entourant les cations Cu^{2+} localisés dans les sites de compensation de charges négatives résultant une déformation du cristal zéolithique. L'effondrement de la structure se produit à des températures élevés (autour de 800 °C) d'après l'analyse thermodifférentielle et la perte de masse totale est comprise entre 20 et 23%,

A la suite de ces différents résultats, le Cu(88)X est probablement détérioré, donc pour la suite des travaux, nous n'avons plus considéré cet échantillon.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Khelifa, Z. Derriche, and A. Bengueddach, "Sorption of carbon dioxide by zeolite X exchanged with Zn²⁺ and Cu²⁺," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 32, pp. 199–209, 1999.
- [2] M. GUIUNET et F. R. RIBEIRO, *Les zéolithes*, SCIENCES. France: Les Ulis Cedex A, 2006.
- [3] P. J. Potts, *A Handbook of Silicate Rock Analysis*. 1987.
- [4] M. . Leonard, "Vogel's textbook of quantitative chemical analysis. 5th edn," *Endeavour*, vol. 14, no. 2. p. 100, 1990, doi: 10.1016/0160-9327(90)90087-8.
- [5] H. Hammoudi, S. Bendenia, K. Marouf-khelifa, and R. Marouf, "Effect of the binary and ternary exchanges on crystallinity and textural properties of X zeolites," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 113, no. 1–3, pp. 343–351, 2008, doi: 10.1016/j.micromeso.2007.11.032.
- [6] S. Demirci, Z. Ustaoglu, G. A. Yilmazer, F. Sahin, and N. Baç, "Antimicrobial properties of zeolite-X and zeolite-A ion-exchanged with silver, copper, and zinc against a broad range of microorganisms," *Applied Biochemistry and Biotechnology*, vol. 172, no. 3, pp. 1652–1662, 2014, doi: 10.1007/s12010-013-0647-7.
- [7] H. Wang, R. Xu, Y. Jin, and R. Zhang, "Zeolite structure effects on Cu active center , SCR performance and stability of Cu-zeolite catalysts," *Catalysis Today*, pp. 1–13, 2018, doi: 10.1016/j.cattod.2018.04.035.
- [8] B. M. Abu-Zied, "Cu²⁺-acetate exchanged X zeolites: Preparation, characterization and N₂O decomposition activity," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 139, pp. 59–66, 2011, doi: 10.1016/j.micromeso.2010.10.017.
- [9] P. Scherrer, "Bestimmung der Grosse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Rontgenstrahlen, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften," *Gottingen. Mathematisch-Physikalische Klasse*, vol. 2, pp. 98–100, 1918.
- [10] M. Hidouri, K. Bouzouita, A. Aissa, and M. Debbabi, "Étude Structurale Des Fluorapatites Contenant Du Magnésium En Substitution," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 7, no. 6–7, pp. 699–705, 2004, doi: 10.1016/j.crci.2004.04.003.
- [11] P. Gravereau, *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*, HAL Id. France., 2012.
- [12] D. Reinoso, M. Adrover, and M. Pedernera, "Green synthesis of nanocrystalline faujasite zeolite," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 42, pp. 303–309, 2018, doi:

- 10.1016/j.ultsonch.2017.11.034.
- [13] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*. New York, 1974.
- [14] O. Mowla, E. Kennedy, and M. Stockenhuber, “In-situ FTIR study on the mechanism of both steps of zeolite-catalysed hydroesterification reaction in the context of biodiesel manufacturing,” *Fuel*, vol. 232, pp. 12–26, 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2018.05.096.
- [15] J. Weitkamp, “Zeolites and catalysis,” *Solid State Ionics*, vol. 2, pp. 175–188, 2014, doi: 10.1177/2324709614545225.
- [16] R. C. P. Oliveira et al., “Performance assessment of a direct borohydride-peroxide fuel cell with Pd-impregnated faujasite X zeolite as anode electrocatalyst,” *Electrochimica Acta*, pp. 1–36, 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.03.021.
- [17] V. Santos, “Caractérisation et modification de l’acidité résiduelle en zéolithes cationiques,” Thèse Doctorat, Université de Poitiers, 2008.
- [18] S. Bendenia, I. Batonneau-gener, J. Comparot, K. Marouf-khelifa, H. Hammoudi, and A. Khelifa, “Acidity study of X zeolites modified by nickel and / or chromium cations in the case of binary and ternary exchanges,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 159, pp. 111–118, 2012, doi: 10.1016/j.micromeso.2012.04.026.
- [19] D. M. El-mekawi and M. M. Selim, “Effect of metal loading processes on the stability and thermal transformation of Co^{2+} - and Cu^{2+} -zeolite Y prepared from Egyptian kaolin,” *Materials Characterization*, vol. 69, pp. 37–44, 2012, doi: 10.1016/j.matchar.2012.04.001.
- [20] B. X. Gu, L. M. Wang, and R. C. Ewing, “Effect of amorphization on the Cs ion exchange and retention capacity of zeolite-NaY,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 278, pp. 64–72, 2000, doi: 10.1016/S0022-3115(99)00224-X.
- [21] M. Thommes et al., “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, pp. 1051–1069, 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [22] R. Van Hardeveld and F. Hartog, “The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals,” *Surface Science*, vol. 15, pp. 189–230, 1969, doi: 10.1016/0039-6028(69)90148-4.
- [23] A. Galarneau, F. Villemot, J. Rodriguez, F. Fajula, and B. Coasne, “Validity of the t-plot method to assess microporosity in hierarchical micro/mesoporous materials,” *Langmuir*, vol. 30, pp. 13266–13274, 2014, doi: 10.1021/la5026679.
- [24] P. Benaliouche, F. Boucheffa, Y. Ayrault, P. Mignard, S. Magnoux, “ NH_3 -TPD and

FTIR spectroscopy of pyridine adsorption studies for characterization of Ag- and Cu-exchanged X zeolites,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 111, pp. 80–88, 2008, doi: 10.1016/j.micromeso.2007.07.006.

- [25] K. Sato, Y. Nishimura, N. Matsubayashi, M. Imamura, and H. Shimada, “Structural changes of Y zeolites during ion exchange treatment: Effects of Si/Al ratio of the starting NaY,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 59, no. 2–3, pp. 133–146, 2003, doi: 10.1016/S1387-1811(03)00305-6.



CHAPITRE III
**AFFINEMENT STRUCTURAL DES
ZEOLITHES PAR LA METHODE DE
RIETVELD**

III.1. INTRODUCTION

La méthode Rietveld (RM) [1] a été appliquée pour quantifier le degré de cristallinité et pour approfondir l'étude de la structure cristalline. Cette méthode est basée sur des itérations par moindres carrés jusqu'à ce que le meilleur accord soit obtenu entre le modèle de diffraction sur poudre observé et le modèle calculé. Plusieurs paramètres sont considérés tels que : les effets de l'optique de diffraction, les facteurs instrumentaux et d'autres caractéristiques (par exemple, l'absorption et l'orientation préférentielle...). La méthode de Rietveld est une technique d'affinement des structures avec un arrangement structural partiellement connue, cette méthode optimise la fonction du modèle à utiliser et les valeurs d'intensité calculées.

Dans ce chapitre, notre motivation principale est de déterminer les propriétés structurales de la zéolithe X avant et après échange et la localisation des cations dans la structure zéolithique en se basant sur l'affinement des diagrammes des rayons X par la méthode de Rietveld.

III.2. ANALYSE STRUCTURALE PAR LA METHODE DE RIETVELD

III.2.1. Conditions expérimentales

Un diagramme de poudre donne un nombre de données de diffraction, ce qui exige qu'il soit obligatoire de minimiser l'incertitude sur les intensités mesurées. Par conséquent, une haute résolution instrumentale et une radiation X strictement monochromatique sont exhortées.

Les échantillons zéolithique préparés sont analysés par rayons X sur diffractomètre D8 ADVANCE BRUKER, l'enregistrement a été fait sur l'intervalle angulaire 5-80° par la radiation de cuivre ($\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$) à travers un monochromateur arrière, à température ambiante. Notons que l'appareil doit bien réglé, en particulier son « zéro ». Des enregistrements lents en mode pas à pas de 0,0205° ont été effectués. Les conditions expérimentales sont représentées dans le tableau III.1

L'affinement structural des échantillons zéolithique a été réalisé par la méthode de Rietveld à l'aide du programme Fullprof suite 2018 [2]. L'interface graphique utilisée est le programme EdPCR à travers les données DRX. La présentation graphique a été effectuée à l'aide du VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis) [3].

Tableau III. 1: Conditions d'analyse des diagrammes de diffraction de rayon X des zéolithes

Conditions d'acquisition des diagrammes de	
Radiation	CuK α 1= 1.5406 Å
Domaine angulaire	$5 < 2\theta < 80^\circ$
Pas d'enregistrement	0,02
Durée d'enregistrement	40 s/°

III.2.2. Principe d'un affinement structural par la méthode de Rietveld

L'emploi de la méthode d'affinement de Rietveld nécessite une certaine expérience malgré la simplicité du principe. Ceci vient du fait que l'affinement Rietveld utilise une méthode de minimisation de type moindre carrés, qui comme toutes les techniques se bloque dans le premier minimum rencontré. De plus, des corrélations entre les paramètres du modèle conduisent fréquemment à la divergence de l'affinement, surtout au début [4].

Il est nécessaire d'introduire un modèle initial pour démarrer l'affinement. Il est déconseillé d'affiner tous les paramètres en même temps. Quelques paramètres doivent être affinés en premier, d'autres paramètres résultant de quelques améliorations doivent être fixés jusqu'au dernier stade de l'affinement. Avant de commencer l'affinement nous devons introduire toutes les informations sur l'échantillon (conditions expérimentales des données, groupe d'espace, la fonction de résolution instrumentale, paramètre de maille et les paramètres du bruit de fond) et les données des rayons X enregistrées sous forme de fichier .dat

Les paramètres à affiner par ordre selon la séquence utilisée dans notre étude sont les suivantes:

- Le facteur d'échelle
- La corrélation du zéro du détecteur.
- Le premier paramètre du fond continu. Dans le cas où le bruit de fond est très incliné, il peut être intéressant d'affiner au moins deux paramètres du bruit de fond, ou mieux encore, définir le bruit de fond à partir des points appartenant à celui-ci et utiliser des interpolations linéaires.
- Paramètres de maille.
- Les paramètres de la largeur à mi-hauteur.
- Les paramètres de la fonction de profil.
- L'orientation préférentielle et les paramètres d'asymétrie.

- Les positions atomiques.
- Les taux d'occupation des atomes

La figure III .1 montre la succession des étapes utilisées lors l'affinement structural des zéolithes.

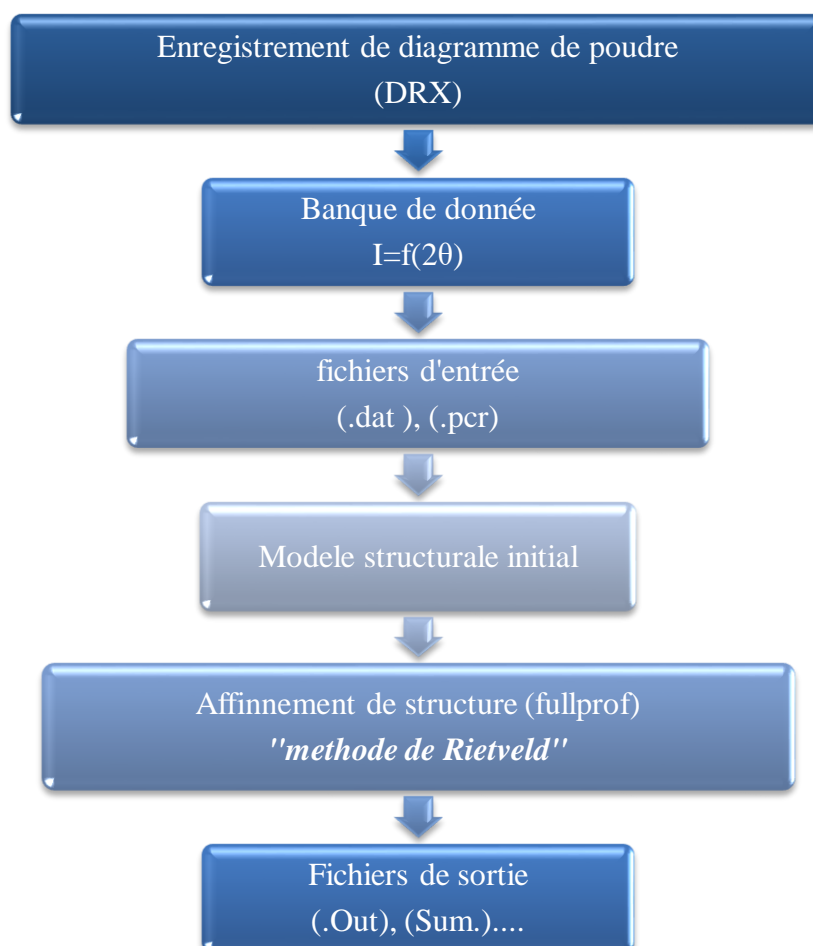


Figure III.1: Organigramme présentant les étapes de l'affinement structural

III.2.3. Facteurs d'accords utilisés dans les méthodes d'affinement

Plusieurs facteurs ont été définis pour évaluer un affinement, ces facteurs permettent de connaître l'accord entre le modèle observé et le modèle calculé en basant sur le calcul d'erreurs. Les facteurs les plus utilisés sont [4] :

III.2.3.1. Facteurs d'accord de profil

- ❖ Le résidu de profil or "R-pattern":

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

❖ Le résidu pondéré du profil ou "R-weighted pattern" :

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

Avec:

w : est le poids de réflexion donnée par $w = \frac{1}{\sigma^2}$ ou σ est l'écart type

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

$$\text{Gof} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{i0} - y_{ic})^2}{N - P + C} \right]^{1/2} \quad (\text{III-3})$$

Avec :

N : est le nombre de points de la partie du diagramme affinée.

C : est le nombre des contraintes appliquées.

P : est le nombre de paramètres ajustés.

$y_{i\text{ ob}}$ et $y_{i\text{ cal}}$: les intensités calculées et observées au point $2\theta_i$.

III.2.3.2. Facteurs d'accord de structure

❖ Facteur de Bragg R_B :

$$R_B = \frac{\sum_i |I_{obs} - I_{cal}|}{\sum_i I_{obs}} \times 100 \quad (\text{III-4})$$

❖ Facteur de structure R_F :

$$R_F = \frac{\sum_{hkl} |F_{hkl}(obs) - F_{hkl}(cal)|}{\sum_{hkl} |F_{hkl}(obs)|} \times 100 \quad (\text{III-5})$$

Avec:

$I_{\text{ obs}}$ et $I_{\text{ cal}}$: sont les intensités observées et calculées au point $2\theta_i$.

Le meilleur critère pour juger la qualité de l'affinement est probablement le R_B . Pour l'affinement structural la valeur de R_{wp} est peu sensible aux paramètres structuraux, elle

est dominée par la fonction de profile. Parmi les autres facteurs utilisés on peut également trouver :

❖ Le facteur de reliabilité espéré :

$$R_{exp} = \left[\frac{N-P+C}{\sum_{i=1}^N W_i (Y_{iobs})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{(III-6)}$$

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

❖ Le résidu χ^2 :

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad \text{(III-7)}$$

Le facteur Gof et le facteur pondéré R_{wp} sont ceux qui indiquent mieux l'avancement de l'affinement. Le "Goodness-of-Fit" n'a aucun sens quand il est inférieur à 1 et pour un affinement réussi il doit tendre vers l'unité. Dans la pratique la valeur de Gof est beaucoup plus élevée [5].

Dans notre étude, les facteurs utilisés pour évaluer la qualité de l'affinement structural des échantillons zéolithiques sont : facteur de profile pondéré (R_{wp}), facteur de Bragg (R_B) et facteur de structure (R_F). De plus, la courbe différence entre profil calculé et expérimental est aussi un moyen rapide et efficace pour juger la qualité de l'affinement.

III.2.4. Modèle structural introduit

Dans notre étude le modèle structural initial introduit est celui de la zéolithe X [6]. La zéolithe X cristallise dans le système cubique et le groupe d'espace $Fd-3m$ [7], pour cette étude, le bruit de fond a été modélisé par une interpolation linéaire. Alors que le pseudo-voigt est la fonction utilisée pour ajuster la forme des pics. La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (FWHM) a été évaluée par la fonction de Caglioti.

Ensuite, les résultats de l'affinement de NaX ont été utilisés comme modèle initial pour les zéolithes échangées, et ainsi de suite.

III. 3. RESULTATS DE L'AFFINEMENT STRUCTURAL DES ZEOLITHES

III.3.1. Données cristallographiques et paramètres de profil

Les résultats de l'affinement des données de diffraction des rayons X de la zéolithe X et de $Cu(x)X$ par la méthode de Rietveld sont reportés dans les tableaux III.2-5.

**CHAPITRE III : AFFINEMENT STRUCTURAL DES ZEOLITHES PAR LA
METHODE DE RIETVELD**

Tableau III. 2: Données cristallographiques et détails de l'affinement structural de NaX par la méthode de Rietveld

Données Cristallographiques et paramètres de profile affinés	
Nombre de phases	1
Formule de phase	Na ₈₇ (AlO ₂) ₈₇ (SiO ₂) ₁₀₅ 250H ₂ O
Densité (g/cm ³) calculée	3,391
Système cristallin	Cubique
Groupe d'espace	Fd $\bar{3}$ m
Nombre de paramètres affinés	14
Paramètres de maille	a=b=c= 24,922 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Volume	V= 15479,201 Å ³
Fond continu	Interpolation linéaire
Fonction de profile	Pseudo-voigt
Paramètres du largeur à mi-hauteur (FWHM)	U = 0,35468 V = -0,08193 W = 0,02535
Facteurs de reliabilités	
R_{wp} = 14,6 ; R_B = 5,78 ; R_F = 11,0	

Tableau III. 3: Données cristallographiques et détails de l'affinement structural de Cu(27)X

Données Cristallographiques et paramètres de profile affinés	
Nombre de phases	1
Formule de phase	Na _{63,6} Cu _{11,7} (AlO ₂) ₈₇ (SiO ₂) ₁₀₅ 195H ₂ O
Densité (g/cm ³) calculée	5,242
Système cristallin	Cubique
Groupe d'espace	Fd $\bar{3}$ m
Nombre de paramètres affinés	40
Paramètres de maille	a=b=c=24,879 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Volume	V= 15398,664 Å ³
Fond continu	Interpolation linéaire
Fonction de profile	Pseudo-voigt
Paramètres du largeur à mi-hauteur (FWHM)	U = -0,03115 V = 0,01117 W = 0,01439
Facteurs de reliabilités	
R_{wp} = 27,7 ; R_B = 14,1 ; R_F = 17,9	

**CHAPITRE III : AFFINEMENT STRUCTURAL DES ZEOLITHES PAR LA
METHODE DE RIETVELD**

Tableau III. 4: Données cristallographiques et détails de l'affinement structural de Cu(51)X

Données Cristallographiques et paramètres de profile affinés	
Nombre de phases	1
Formule de phase	Na _{42,6} Cu _{22,2} (AlO ₂) ₈₇ (SiO ₂) ₁₀₅ 192H ₂ O
Densité (g/cm ³) calculée	4,769
Système cristallin	Cubique
Groupe d'espace	Fd $\bar{3}$ m
Nombre de paramètres affinés	41
Paramètres de maille	a=b=c= 24,869 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Volume	V= 15379,961 Å ³
Fond continu	Interpolation linéaire
Fonction de profile	Pseudo-voigt
Paramètres du largeur à mi-hauteur (FWHM)	U = -0,02165 V = 0,00608 W = 0,01560
Facteurs de reliabilités	
R_{wp} = 37,5 ; R_B= 26,0 ; R_F= 25,3	

Tableau III. 5: Données cristallographiques et détails de l'affinement structural de Cu(75)X

Données Cristallographiques et paramètres de profile affinés	
Nombre de phases	1
Formule de phase	Na _{21,8} Cu _{32,6} (AlO ₂) ₈₇ (SiO ₂) ₁₀₅ 192H ₂ O
Densité (g/cm ³) calculée	4,852
Système cristallin	Cubique
Groupe d'espace	Fd $\bar{3}$ m
Nombre de paramètres affinés	38
Paramètres de maille	A=b=c= 24,726 Å $a=\beta=\gamma=90^\circ$
Volume	V= 15118,231 Å ³
Fond continu	Interpolation linéaire
Fonction de profile	Pseudo-voigt
Paramètres du largeur à mi-hauteur (FWHM)	U = 0,89341 V = 0,00599 W = 0,01580
Facteurs de reliabilités	
R_{wp} = 68,6 ; R_B= 55,8 ; R_F= 48,0	

Les tableaux regroupent les données cristallographiques, les paramètres de profile ainsi que les facteurs de confiance de l'affinement de NaX et Cu(x)X, 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 zéolithe X [6]. 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 observé par Zhao et al.[8]

L'affinement converge vers des valeurs de reliabilités acceptables pour l'ensemble des échantillons. A l'exception de Cu(75)X où les facteurs de confiance sont sensiblement élevés. Malgré de nombreuses tentatives, nous n'avons pas pu abaisser davantage le facteur de confiance. Cette difficulté pourrait s'expliquer par une éventuelle présence d'un désordre statique dans la structure cristalline. En effet, nous n'avons pas pris en compte, lors de l'affinement, de cet éventuel désordre, le même résultat a été trouvé par Carol et al. [9]

III. 3.2. Spectres observés et calculés

L'accord entre le diagramme observé et le diagramme calculé des matériaux zéolithique sont représentés sur les figures III.2-5. D'après les figures nous remarquons un bon accord entre les diagrammes observées et simulées pour l'ensemble des échantillons et les valeurs de reliabilités confirment ces résultats.

A l'exception de Cu(75)X (figure III.5) où il y a une grande différence entre le diagramme observé et calculé cela est probablement dû au nombre de cation de cuivre introduit dans la structure zéolithique et par conséquent début de déformation des tétraèdres, Raisa et al. [10] ont trouvé les même résultats dans l'insertion de Pd^{2+} dans la zéolithe X.

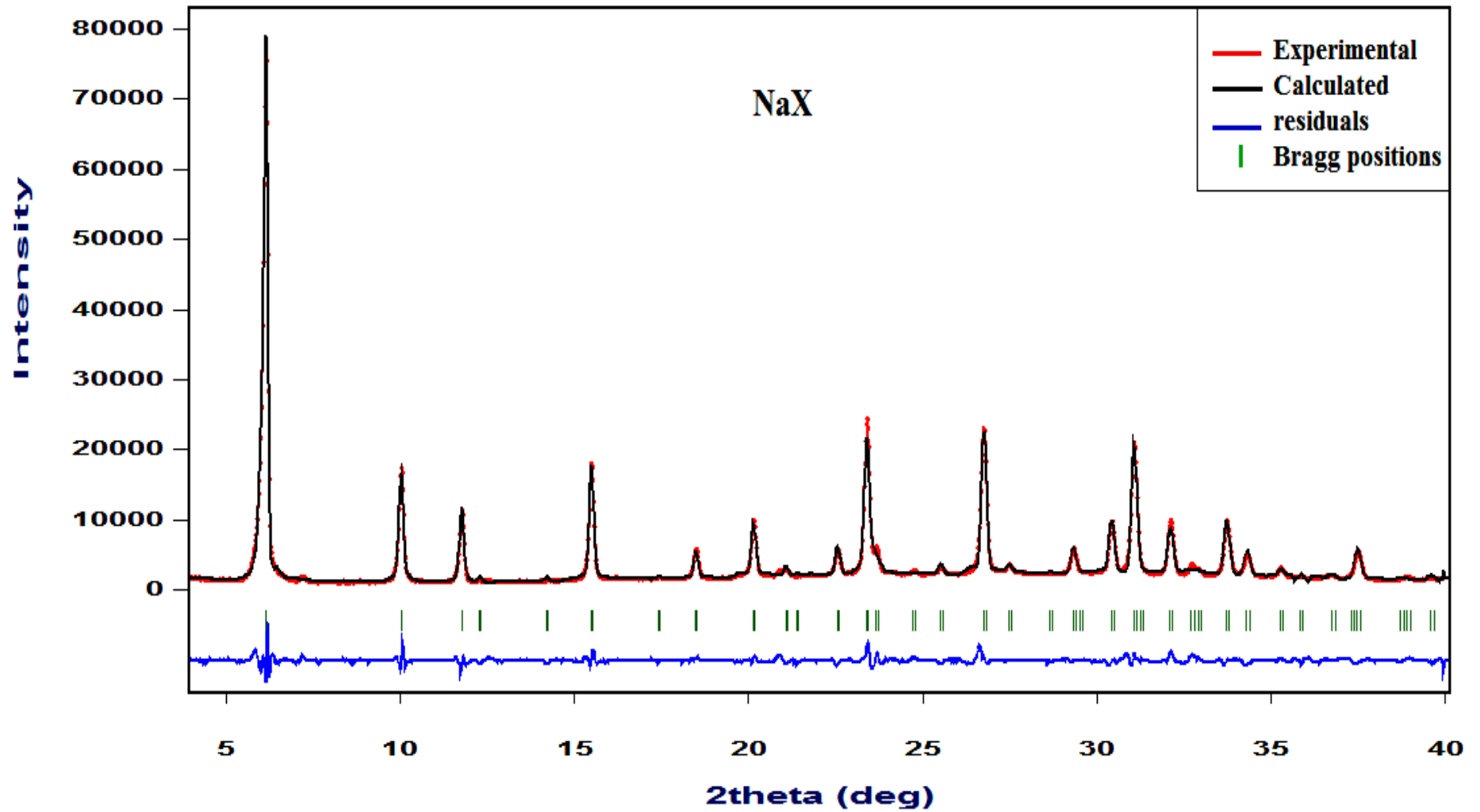


Figure III.2: Diagramme issu de l'affinement structural de la zéolithe X

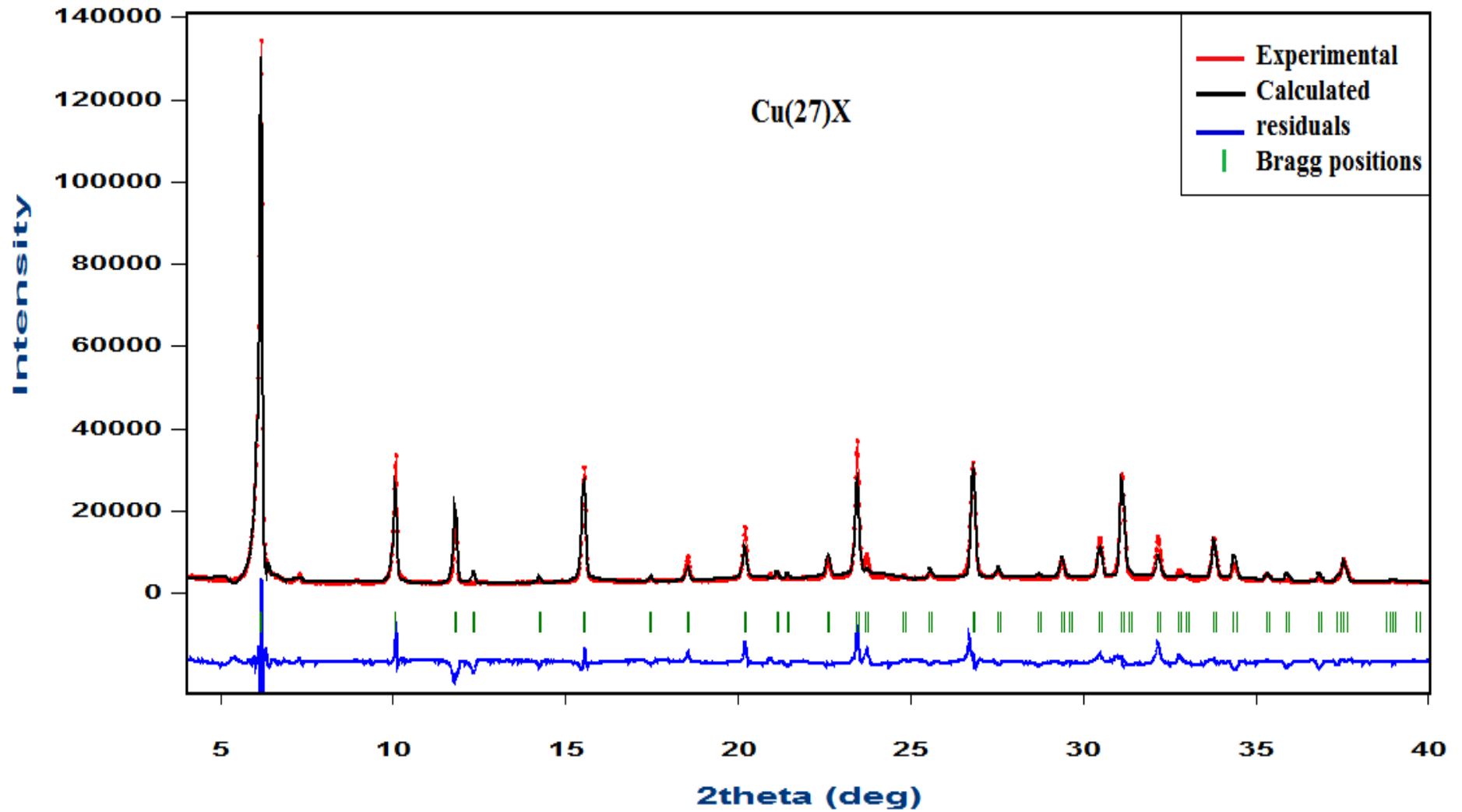


Figure III.3: Diagramme issu de l'affinement structural de Cu(27)X

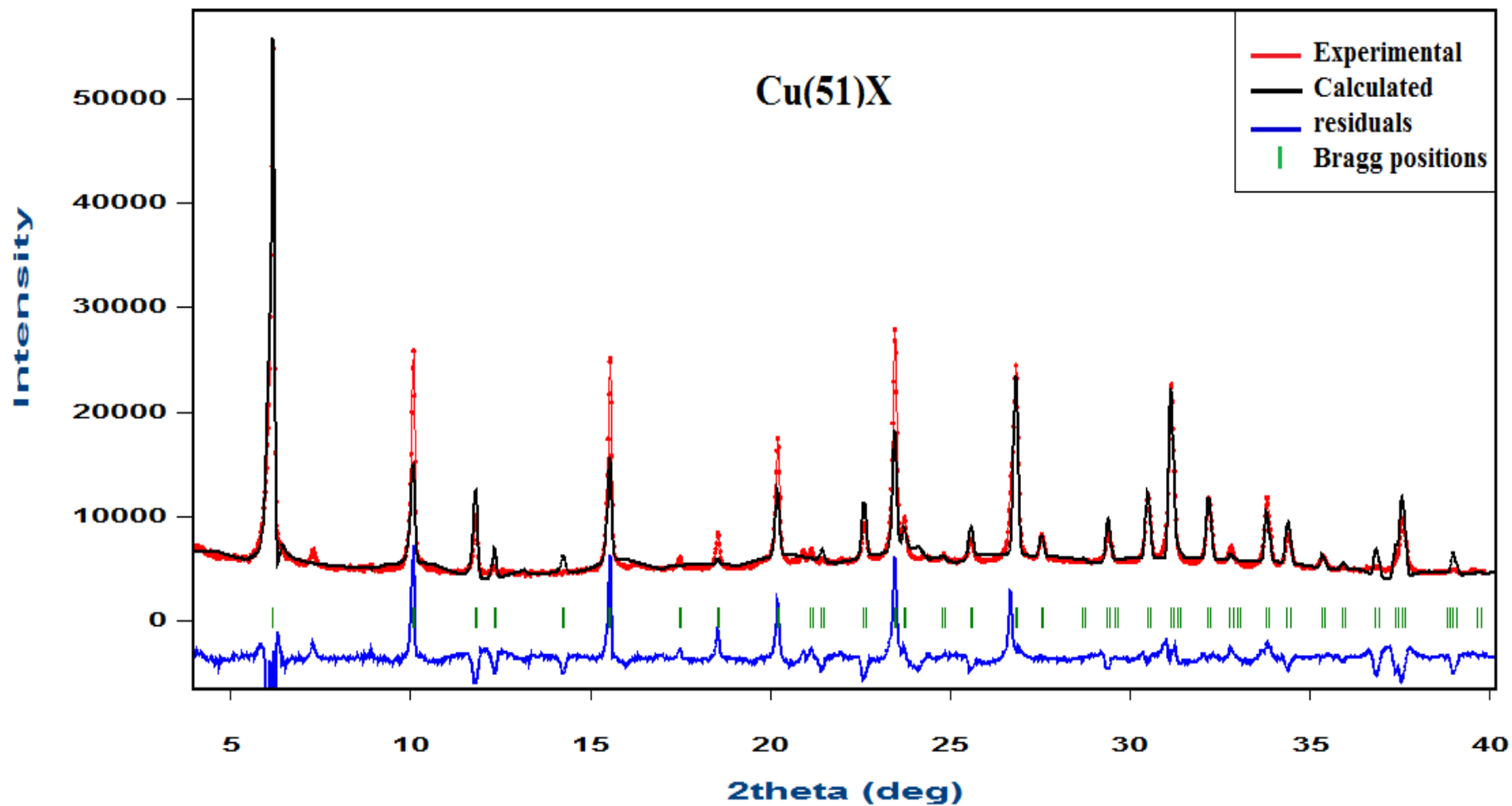


Figure III.4: Diagramme issu de l'affinement structural de Cu(51)X

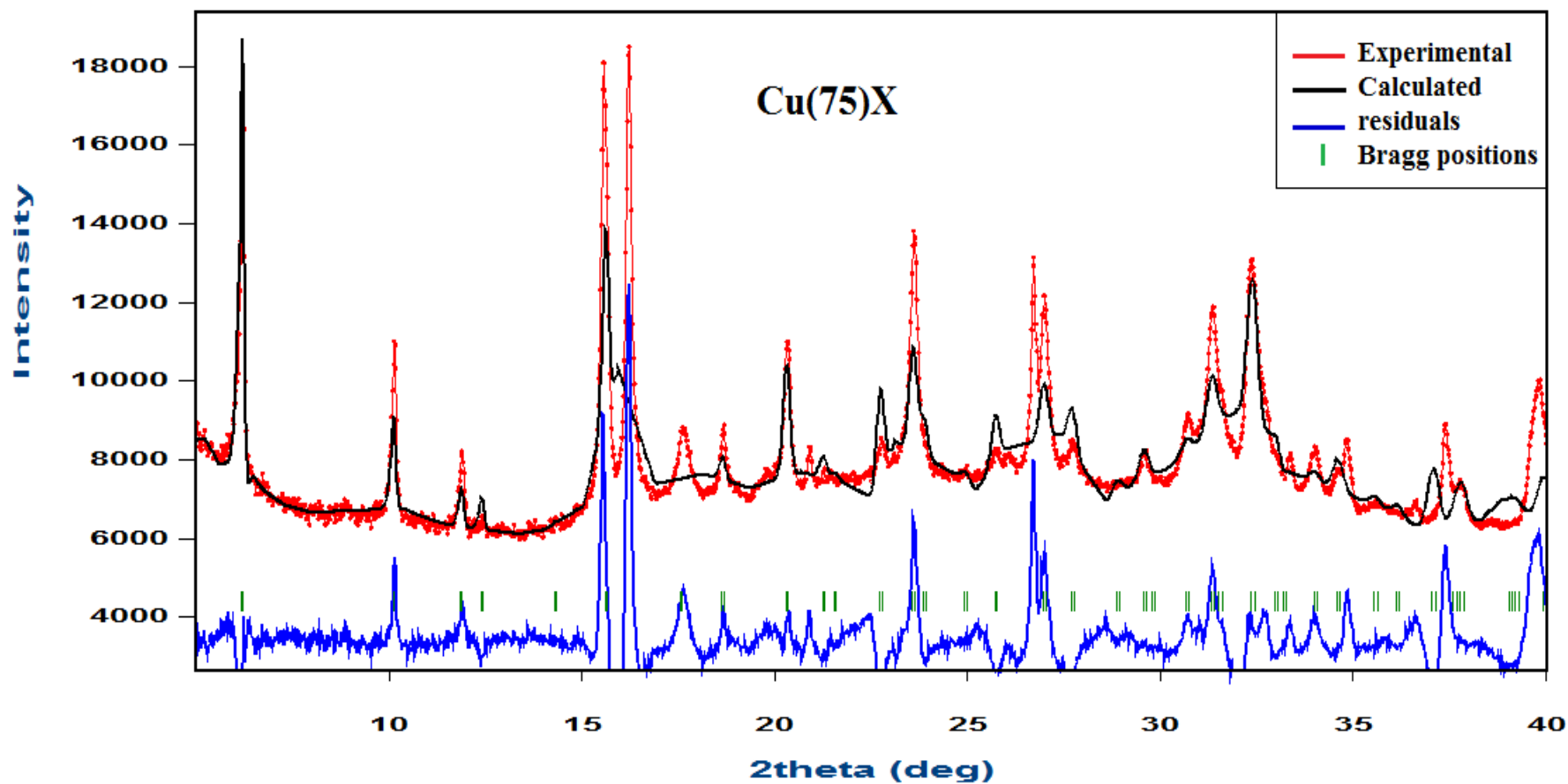


Figure III.5: Diagramme issu de l'affinement structural de Cu(75)X

**CHAPITRE III : AFFINEMENT STRUCTURAL DES ZEOLITHES PAR LA
METHODE DE RIETVELD**

III. 3.3. Comparaison des intensités intégrées obtenues et celles fournies par FullProf

Afin de confirmer les résultats trouvés pour les intensités intégrées, nous allons comparer nos résultats expérimentales (observées) avec ceux calculés par le programme *FullProf*. Ces derniers sont portés dans les tableaux III.6-9.

Tableau III.6: Intensités expérimentales et calculées pour NaX

N°	h	k	l	Mult	FWHM	2θ (°)	I _{calc}	I _{obs}
1	1	1	1	8	0,148848	6,137	11044,5	11111,5
2	2	2	0	12	0,145159	10,03	2138,3	2197,5
3	3	1	1	24	0,144409	11,767	1404,9	1400,2
4	2	2	2	8	0,144294	12,293	117,7	102,6
5	4	0	0	6	0,144323	14,203	95,1	69,7
6	3	3	1	24	0,144737	15,485	2031	2073
7	4	2	2	24	0,145962	17,418	48,1	47,7
8	3	3	3	8	0,146944	18,484	66,5	74,2
9	5	1	1	24	0,146944	18,484	384,1	428,7
10	4	4	0	12	0,148895	20,139	886,4	882,3
11	5	3	1	48	0,150219	21,072	179,9	200,5
12	4	4	2	24	0,150682	21,374	67,4	53
13	6	2	0	24	0,152632	22,545	499,4	465,2
14	5	3	3	24	0,154184	23,387	2125,8	2286,7
15	6	2	2	24	0,154716	23,661	23,8	49,1
16	4	4	4	8	0,156913	24,729	1,3	26,3
17	5	5	1	24	0,158623	25,503	179,5	135,4
18	7	1	1	24	0,158623	25,503	2,1	1,6
19	6	4	2	48	0,161577	26,746	2444,2	2675,2
20	5	5	3	24	0,163403	27,467	49,1	43,3
21	7	3	1	48	0,163403	27,467	65,1	57,4
22	8	0	0	6	0,166522	28,631	29,3	12,2
23	7	3	3	24	0,168433	29,309	468,1	475,6
24	6	4	4	24	0,169076	29,532	9,9	39,7
25	6	6	0	12	0,171676	30,408	558,7	489,3

**CHAPITRE III : AFFINEMENT STRUCTURAL DES ZEOLITHES PAR LA
METHODE DE RIETVELD**

Tableau III. 6: Intensités expérimentales et calculées pour NaX (suite)

N°	h	k	l	Mult	FWHM	2θ (°)	I _{calc}	I _{obs}
26	8	2	2	24	0,171676	30,408	334,6	293
27	5	5	5	8	0,173651	31,051	1750,5	1940,9
28	7	5	1	48	0,173651	31,051	523,3	580,2
29	6	6	2	24	0,174314	31,263	73,1	69,5
30	8	4	0	24	0,176987	32,096	788,6	831,5
31	7	5	3	48	0,179012	32,709	2,1	19,1
32	9	1	1	24	0,179012	32,709	18,3	162,2
33	8	4	2	48	0,17969	32,911	25,7	48,2
34	6	6	4	24	0,18242	33,709	982	990,2
35	9	3	1	48	0,184483	34,296	454	361,5
36	8	4	4	24	0,187948	35,256	115,8	124,5
37	7	5	5	24	0,190041	35,821	187,9	226,4
38	7	7	1	24	0,190041	35,821	70,3	84,7
39	9	3	3	24	0,190041	35,821	20,1	24,3
40	8	6	2	48	0,19355	36,745	69,5	89,6
41	10	2	0	24	0,19355	36,745	7,1	9,1
42	7	7	3	24	0,195667	37,291	58	117,1
43	9	5	1	48	0,195667	37,291	0,1	0,2

Avec :

Mult : multiplicité.

I_{calc} : Intensité calculée.

I_{obs} : Intensité observée.

FWHM : Largeur à mi-hauteur.

**CHAPITRE III : AFFINEMENT STRUCTURAL DES ZEOLITHES PAR LA
METHODE DE RIETVELD**

Tableau III. 7: Intensités expérimentales et calculées pour Cu(27)X

N°	h	k	l	Mult	FWHM	2θ (°)	I _{calc}	I _{obs}
1	1	1	1	8	0,122807	6,148	14574,4	14839,3
2	2	2	0	12	0,123748	10,048	2656,8	3164,4
3	3	1	1	24	0,124073	11,788	2102,3	1742,3
4	2	2	2	8	0,12416	12,314	344,2	197,3
5	4	0	0	6	0,12443	14,228	151,8	145
6	3	3	1	24	0,124571	15,512	2863,7	2820,6
7	4	2	2	24	0,124723	17,449	161,4	226,8
8	3	3	3	8	0,124775	18,516	89,3	150,8
9	5	1	1	24	0,124775	18,516	281,8	476,1
10	4	4	0	12	0,124812	20,174	843,5	1050
11	5	3	1	48	0,124808	21,109	210,5	201,9
12	4	4	2	24	0,124803	21,412	168,2	67,2
13	6	2	0	24	0,124766	22,585	623,1	355,4
14	5	3	3	24	0,124722	23,428	2673,6	3119,5
15	6	2	2	24	0,124704	23,703	120,7	284,5
16	4	4	4	8	0,124621	24,773	14,7	42,7
17	7	1	1	24	0,124545	25,548	21,6	17,8
18	5	5	1	24	0,124545	25,548	250,8	205,8
19	6	4	2	48	0,124397	26,794	2761,6	3719,1
20	5	5	3	24	0,124295	27,516	4,1	3,5
21	7	3	1	48	0,124295	27,516	292,3	249,2
22	8	0	0	6	0,124106	28,682	69,2	0
23	7	3	3	24	0,123982	29,361	502,9	452,8
24	6	4	4	24	0,123939	29,584	7,5	3,3
25	6	6	0	12	0,123759	30,463	397,6	584,6
26	8	2	2	24	0,123759	30,463	334,9	492,3
27	5	5	5	8	0,123615	31,106	2229	2473,9
28	7	5	1	48	0,123615	31,106	344,5	382,3
29	6	6	2	24	0,123566	31,318	147,9	74,1

**CHAPITRE III : AFFINEMENT STRUCTURAL DES ZEOLITHES PAR LA
METHODE DE RIETVELD**

Tableau III. 7: Intensités expérimentales et calculées pour Cu(27)X (suite)

N°	h	k	l	Mult	FWHM	2 θ (°)	I _{calc}	I _{obs}
30	8	4	0	24	0,12336	32,154	679	1006,1
31	9	1	1	24	0,123198	32,768	0,7	20,7
32	7	5	3	48	0,123198	32,768	0,7	22
33	8	4	2	48	0,123143	32,97	45,4	61,7
34	6	6	4	24	0,122915	33,769	1106	1004
35	9	3	1	48	0,122736	34,357	586,2	391,4
36	8	4	4	24	0,122425	35,319	174,9	187,8
37	7	5	5	24	0,122231	35,885	222,5	38,9
38	7	7	1	24	0,122231	35,885	25,1	4,4
39	9	3	3	24	0,122231	35,885	4,9	0,9
40	8	6	2	48	0,121895	36,812	363,4	171,7
41	10	2	0	24	0,121895	36,812	32,2	15,2
42	7	7	3	24	0,121685	37,358	159	113,2
43	9	5	1	48	0,121685	37,358	48,6	34,6
44	6	6	6	8	0,121615	37,539	88,2	91,2
45	10	2	2	24	0,121614	37,539	444,7	460,1
46	9	5	3	48	0,121101	38,783	4,8	0
47	8	6	4	48	0,121025	38,958	56,6	54,9
48	10	4	2	48	0,120715	39,652	0,2	0

**CHAPITRE III : AFFINEMENT STRUCTURAL DES ZEOLITHES PAR LA
METHODE DE RIETVELD**

Tableau III. 8: Intensités expérimentales et calculées pour Cu(51)X

N°	h	k	l	Mult	FWHM	2θ (°)	I _{calc}	I _{obs}
1	1	1	1	8	0,126667	6,151	6374,1	6048,5
2	2	2	0	12	0,127076	10,052	1216,1	1781,6
3	3	1	1	24	0,127195	11,793	1055,5	947,4
4	2	2	2	8	0,127223	12,319	354,4	356,2
5	4	0	0	6	0,127295	14,234	195,3	84,2
6	3	3	1	24	0,127316	15,519	1201,5	1795
7	4	2	2	24	0,127307	17,456	3,7	41,7
8	3	3	3	8	0,12728	18,524	60,7	190,9
9	5	1	1	24	0,12728	18,524	4,8	15,2
10	4	4	0	12	0,127207	20,182	701,3	929,1
11	5	3	1	48	0,127149	21,118	2,7	28,5
12	4	4	2	24	0,127127	21,421	132,3	59,8
13	6	2	0	24	0,127032	22,594	589,6	388
14	5	3	3	24	0,126952	23,438	1290,8	2154
15	6	2	2	24	0,126923	23,713	221,2	245,1
16	4	4	4	8	0,126802	24,783	37	43,9
17	5	5	1	24	0,126704	25,559	291,9	158,6
18	7	1	1	24	0,126704	25,559	40,6	22
19	6	4	2	48	0,126527	26,805	1872,7	2512,8
20	5	5	3	24	0,126414	27,527	1,8	1,5
21	7	3	1	48	0,126414	27,527	213,5	180,5
22	8	0	0	6	0,126214	28,694	33,8	9,7
23	7	3	3	24	0,126087	29,373	441,8	424,1
24	6	4	4	24	0,126044	29,597	2,3	0
25	6	6	0	12	0,125866	30,475	383	429,9
26	8	2	2	24	0,125866	30,475	294,8	330,8
27	5	5	5	8	0,125728	31,119	1462,2	1739,2
28	7	5	1	48	0,125728	31,119	278	330,7
29	6	6	2	24	0,125681	31,331	114,9	88,1
30	8	4	0	24	0,125489	32,167	614	582,7

**CHAPITRE III : AFFINEMENT STRUCTURAL DES ZEOLITHES PAR LA
METHODE DE RIETVELD**

Tableau III. 8: Intensités expérimentales et calculées pour Cu(51)X (suite)

N°	h	k	l	Mult	FWHM	2θ (°)	I _{calc}	I _{obs}
31	7	5	3	48	0,12534	32,781	10,4	29,4
32	9	1	1	24	0,12534	32,781	43,1	122
33	8	4	2	48	0,125289	32,984	2,9	0
34	6	6	4	24	0,125083	33,783	502,6	559,4
35	9	3	1	48	0,124924	34,372	418,4	243,8
36	8	4	4	24	0,12465	35,334	129,2	150,8
37	7	5	5	24	0,124481	35,9	29,7	18,9
38	7	7	1	24	0,124481	35,9	41,6	26,6
39	9	3	3	24	0,124481	35,9	3,4	2,2
40	8	6	2	48	0,124192	36,827	208,5	214,2
41	10	2	0	24	0,124192	36,827	58	59,6
42	7	7	3	24	0,124014	37,374	231,2	307,6
43	9	5	1	48	0,124014	37,374	105,2	139,9
44	6	6	6	8	0,123954	37,555	214,4	6
45	10	2	2	24	0,123954	37,555	576,5	10
46	9	5	3	48	0,123522	38,8	16,4	9
47	8	6	4	48	0,123459	38,975	212	8
48	10	4	2	48	0,123202	39,669	15,6	10

**CHAPITRE III : AFFINEMENT STRUCTURAL DES ZEOLITHES PAR LA
METHODE DE RIETVELD**

Tableau III. 9 Intensités expérimentales et calculées pour Cu(75)X

N°	h	k	l	Mult	FWHM	2θ (°)	I _{calc}	I _{obs}
1	1	1	1	8	0,137452	6,186	1413	1352,7
2	2	2	0	12	0,153136	10,11	329,3	374,7
3	3	1	1	24	0,161784	11,861	141,9	210,1
4	2	2	2	8	0,164568	12,39	113,5	54,8
5	4	0	0	6	0,175284	14,316	3,2	2,5
6	3	3	1	24	0,182938	15,608	717,6	1527,8
7	4	2	2	24	0,195091	17,557	0,1	21
8	3	3	3	8	0,202074	18,631	0,1	0,1
9	5	1	1	24	0,202074	18,631	93,5	81,3
10	4	4	0	12	0,213275	20,299	469,4	871,6
11	5	3	1	48	0,219765	21,24	88,2	152,8
12	4	4	2	24	0,221894	21,545	26,5	83,6
13	6	2	0	24	0,230247	22,726	377,5	337,6
14	5	3	3	24	0,236357	23,574	446,9	482,6
15	6	2	2	24	0,238366	23,851	166,7	14
16	4	4	4	8	0,246273	24,928	40,5	44,4
17	5	5	1	24	0,252079	25,708	217,3	10,5
18	7	1	1	24	0,252079	25,708	0,6	0
19	6	4	2	48	0,261538	26,961	252,2	875,4
20	5	5	3	24	0,267095	27,688	2,6	0
21	7	3	1	48	0,267095	27,688	202,4	0
22	8	0	0	6	0,276178	28,862	52	137,2
23	7	3	3	24	0,281528	29,546	140,5	70
24	6	4	4	24	0,283296	29,77	9,3	1,3
25	6	6	0	12	0,290294	30,654	51,4	88,7
26	8	2	2	24	0,290294	30,654	5,3	9,2
27	5	5	5	8	0,295469	31,303	55,4	59,5
28	7	5	1	48	0,295469	31,303	195,5	210
29	6	6	2	24	0,297181	31,516	34,6	120,8
30	8	4	0	24	0,303966	32,357	696,7	178,2

**CHAPITRE III : AFFINEMENT STRUCTURAL DES ZEOLITHES PAR LA
METHODE DE RIETVELD**

Tableau III. 9: Intensités expérimentales et calculées pour Cu(75)X (suite)

N°	h	k	l	Mult	FWHM	2θ (°)	I _{calc}	I _{obs}
31	7	5	3	48	0,308992	32,975	0	0,4
32	9	1	1	24	0,308992	32,975	2,4	20,8
33	8	4	2	48	0,310657	33,179	2,4	8,1
34	6	6	4	24	0,317259	33,983	50,8	150,5
35	9	3	1	48	0,322157	34,575	154,3	102,9
36	8	4	4	24	0,330224	35,543	48,6	0
37	7	5	5	24	0,33501	36,113	34,9	27,4
38	7	7	1	24	0,33501	36,113	9,4	7,4
39	9	3	3	24	0,33501	36,113	12,6	9,9
40	8	6	2	48	0,342904	37,046	82,3	31,9
41	10	2	0	24	0,342904	37,046	235,7	91,3
42	7	7	3	24	0,347594	37,596	59,7	331
43	9	5	1	48	0,347594	37,596	0,4	2,3
44	6	6	6	8	0,349149	37,778	10,6	6
45	10	2	2	24	0,349149	37,778	175,1	10
46	9	5	3	48	0,35994	39,031	17,2	9
47	8	6	4	48	0,361469	39,208	38,8	8
48	10	4	2	48	0,36755	39,906	205,6	10

Les tableaux III.6-9 montrent que les valeurs trouvées pour les intensités intégrées observées et calculées sont proches pour l'ensemble des échantillons. La différence est peut être expliquée par l'existence de deux ou plusieurs raies de même multiplicité et l'affinement de structure est le seul procédé qui peut dans ce cas, détecter cette différence, la même évolution est trouvée par ABDELHAKIM BEDRA [11]. A l'exception de Cu(75)X où la différence entre les intensités calculées et observées est remarquable et le résultat est confirmé par le diagramme issu de l'affinement et les valeurs de reliabilités trouvés.

III.3.4. Positions atomiques et taux d'occupation

Les positions atomiques et les taux d'occupation issus de l'affinement structural des différents matériaux sont regroupés dans les tableaux III. 10-13.

**CHAPITRE III : AFFINEMENT STRUCTURAL DES ZEOLITHES PAR LA
METHODE DE RIETVELD**

Tableau III. 10: Résultats de l'affinement de Rietveld du NaX: positions atomiques et taux d'occupation

Atomes	Wyckoff position	Citation site	X	Y	Z	Taux d'occupation
O1	192i		-0,109	1,001	0,133	1,000
O2	192i		0,208	0,836	0,437	0,998
Na1	16c	I	0,000	0,000	0,000	0,012
Al1	192i	III'	0,127	-0,064	0,036	1,000
Si1	192i	III'	-0,041	0,128	0,038	1,000
Na2	32e	I'	0,035	0,035	0,035	0,120
Na3	32e	II'	0,154	0,154	0,154	0,129
O3	96g		-0,005	-0,005	0,139	1,000
O4	192i		0,066	0,813	0,925	1,000
O5	96		0,347	0,347	0,214	0,407
Na4	32e	II	0,237	0,237	0,237	0,042
Na5	32e	II'	0,237	0,237	0,237	0,131
Na6	8b	IV	0,375	0,375	0,375	0,045
Si2	192i	III'	0,127	-0,064	0,036	1,000

Tableau III. 11: Résultats de l'affinement de Rietveld du Cu(27)X: positions atomiques et taux d'occupation

Atomes	Wyckoff position	Citation site	X	Y	Z	Taux d'occupation
O1	192i		-0,106	0,999	0,129	0,736
O2	192i		0,217	0,841	0,443	0,980
Na1	16c	I	0,000	0,000	0,000	0,004
Al1	192i	III'	0,132	-0,065	0,035	1,630
Si1	192i	III'	-0,048	0,133	0,037	1,002
Na2	32e	I'	0,034	0,034	0,034	0,181
Na3	32e	II'	0,155	0,155	0,155	0,158
O3	96g		-0,003	-0,004	0,135	1,000
O4	192i		0,071	0,801	0,913	1,000
O5	96		0,347	0,347	0,212	0,455
Cu1	32e	II	0,231	0,231	0,231	0,004
Cu2	32e	II	0,231	0,231	0,231	0,131
Cu3	8b	IV	0,375	0,375	0,375	0,045
Si2	192i	III'	0,132	-0,065	0,035	1,000

**CHAPITRE III : AFFINEMENT STRUCTURAL DES ZEOLITHES PAR LA
METHODE DE RIETVELD**

Tableau III.12: Résultats de l'affinement de Rietveld du Cu(51)X: positions atomiques et taux d'occupation

Atomes	Wyckoff position	Citation site	X	Y	Z	Taux d'occupation
O1	192i		-0,063	0,907	0,215	0,736
O2	192i		0,229	0,840	0,435	0,980
Na1	16c	I	0,000	0,000	0,000	0,004
Al1	192i	III'	0,131	-0,077	0,028	1,000
Si1	192i	III'	-0,040	0,139	0,038	1,002
Na2	32e	I'	0,038	0,038	0,038	0,181
Na3	32e	II'	0,166	0,166	0,166	0,158
O3	96g		0,003	0,003	0,138	1,000
O4	192i		0,066	0,804	0,909	1,000
O5	96		0,356	0,356	0,189	0,455
Cu1	32e	II	0,231	0,231	0,231	0,004
Cu2	32e	II	0,231	0,231	0,231	0,131
Cu3	8b	IV	0,375	0,375	0,375	0,045
Si2	192i	III'	0,131	-0,077	0,028	1,000

Tableau III.13: Résultats de l'affinement de Rietveld du Cu(75)X: positions atomiques et taux d'occupation

Atomes	Wyckoff position	Citation site	X	Y	Z	Taux d'occupat
O1	192i		-0,117	1,034	0,176	0,736
O2	192i		0,243	0,878	0,453	0,980
Na1	16c	I	0,000	0,000	0,000	0,004
Al1	192i	III'	0,135	-0,063	0,035	1,000
Si1	192i	III'	-0,044	0,133	0,039	1,002
Na2	32e	I'	0,041	0,041	0,041	0,181
Na3	32e	II'	0,168	0,168	0,168	0,158
O3	96g		0,004	0,004	0,136	1,000
O4	192i		0,063	0,808	0,929	1,000
O5	96		0,359	0,359	0,216	0,455
Cu1	32e	II	0,228	0,228	0,228	0,004
Cu2	32e	II	0,228	0,228	0,228	0,131
Cu3	8b	IV	0,375	0,375	0,375	0,045
Si2	192i	III'	0,135	-0,063	0,035	1,000

III. 3. 5. Sites cationiques

Les cations échangeables, qui équilibrent les charges négatives de la structure de la zéolithe, occupent habituellement une partie ou la totalité des sites indiqués par des chiffres romains (§figure I.8). Les occupations maximales des sites cationiques I, I', II, II' et III de la zéolithe sont respectivement 16, 32, 32, 32 et 48. Le site III' dans la zéolithe X étudiée en utilisant le groupe spatial $Fd\bar{3}m$ correspond à une occupation maximale de 192 [12]. De plus, les sites IV et V occupent 8 sites par maille. D'après les tableaux III. 10-13 nous constatons que les cations de cuivre introduit dans la charpente zéolithique ont pris les mêmes sites de Na (sites II' et IV), par conséquent la structure est maintenue réservée pour la majorité des échantillons.

Les sites cationiques ont été identifiés par leur nombre par maille élémentaire mais quelques sites ont le même nombre (II, II' et IV, V) et pour différencier entre ces trois sites il faut voir leurs positions dans la structure (projection de structure). Dans notre étude, les résultats de l'affinement ont prouvé que les cations échangeables (Na^+) occupent les sites I, I', II, II' et IV, quelques sites ont été identifiés par la projection de la structure de NaX. D'après la littérature le site II (32 par maille) est situé dans la supercage adjacente à une fenêtre hexagonale séparant une cage sodalite et la supercage, le site II' (32 par maille) est situé dans la cage sodalite adjacente à une fenêtre hexagonale séparant une cage sodalite et une supercage, le site IV (8 par maille) est situé au centre des supercages et le site V (8 par maille) situé au centre de la fenêtre dodécagonale, les présentations (figures III.6) montrent clairement les sites occupés pas ces cations.

D'après les résultats trouvés (tableau III.10-13) et la projection de la structure des zéolithes échangées (figure III.6-9) nous constatons que le Cu^{2+} occupent les sites II et IV, cela veut dire que les cations de cuivre sont introduits dans des sites qui correspondent à ceux occupés par le Na^+ (II et IV).

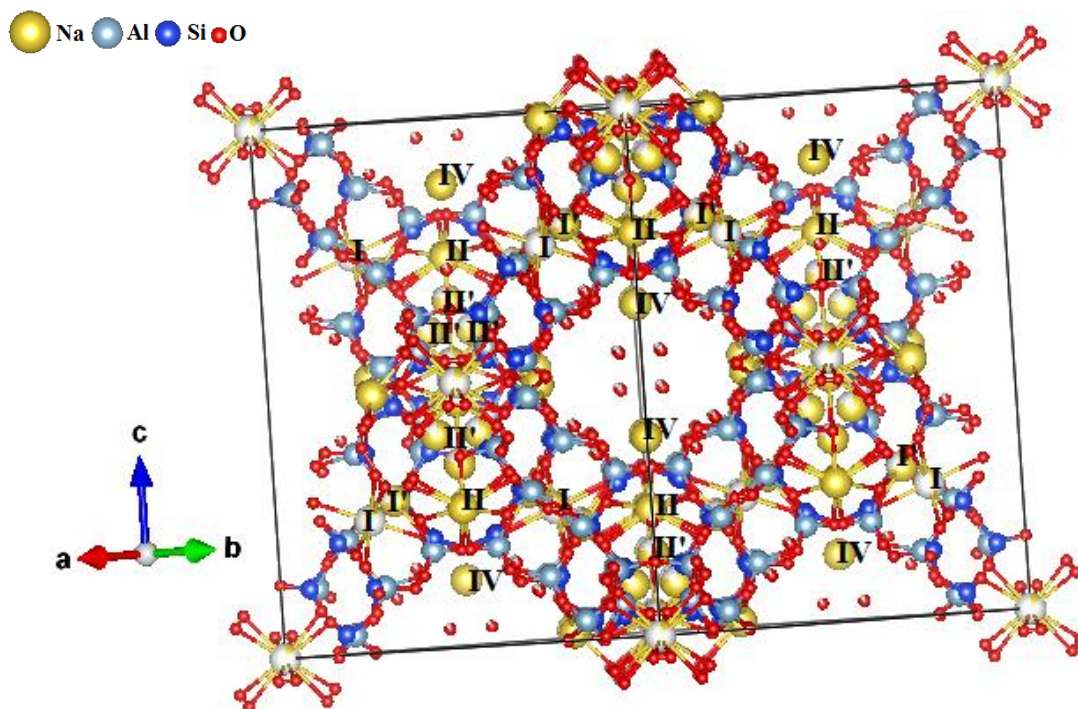


Figure III. 6: Vue de la structure de la zéolithe X montrant les sites occupés par le Na^+

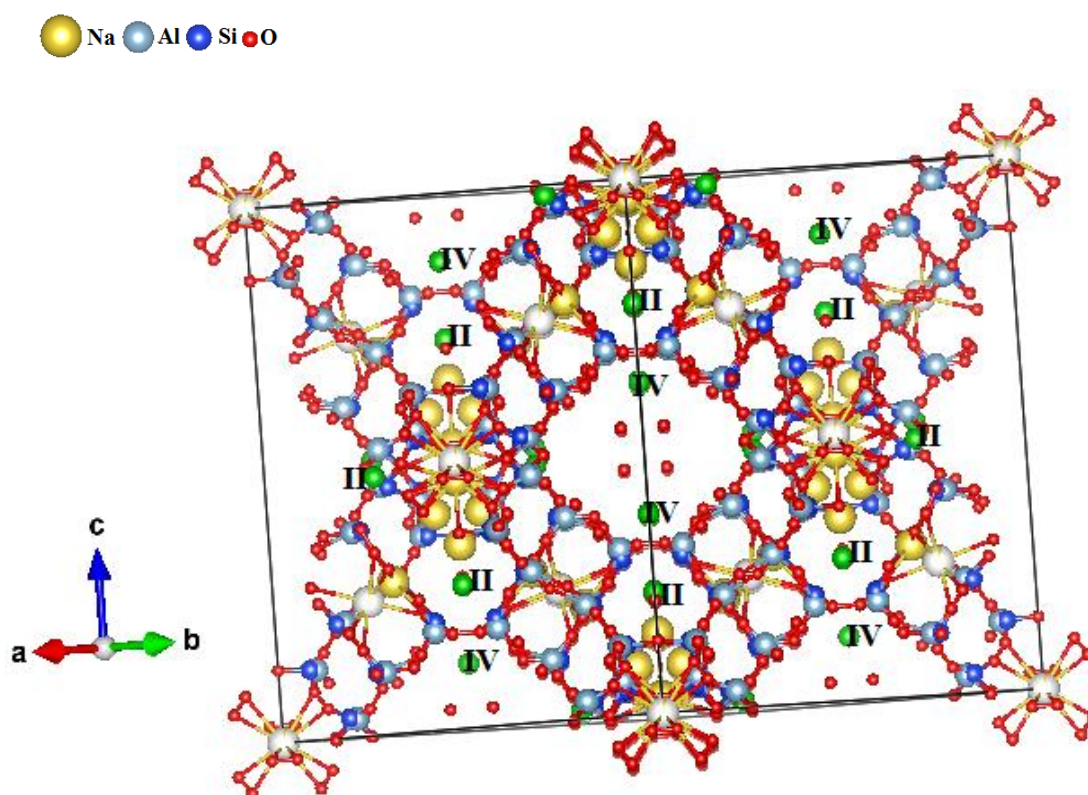


Figure III. 7: Vue de la structure de la Cu(27)X montrant les sites occupés par le Cu^{2+}

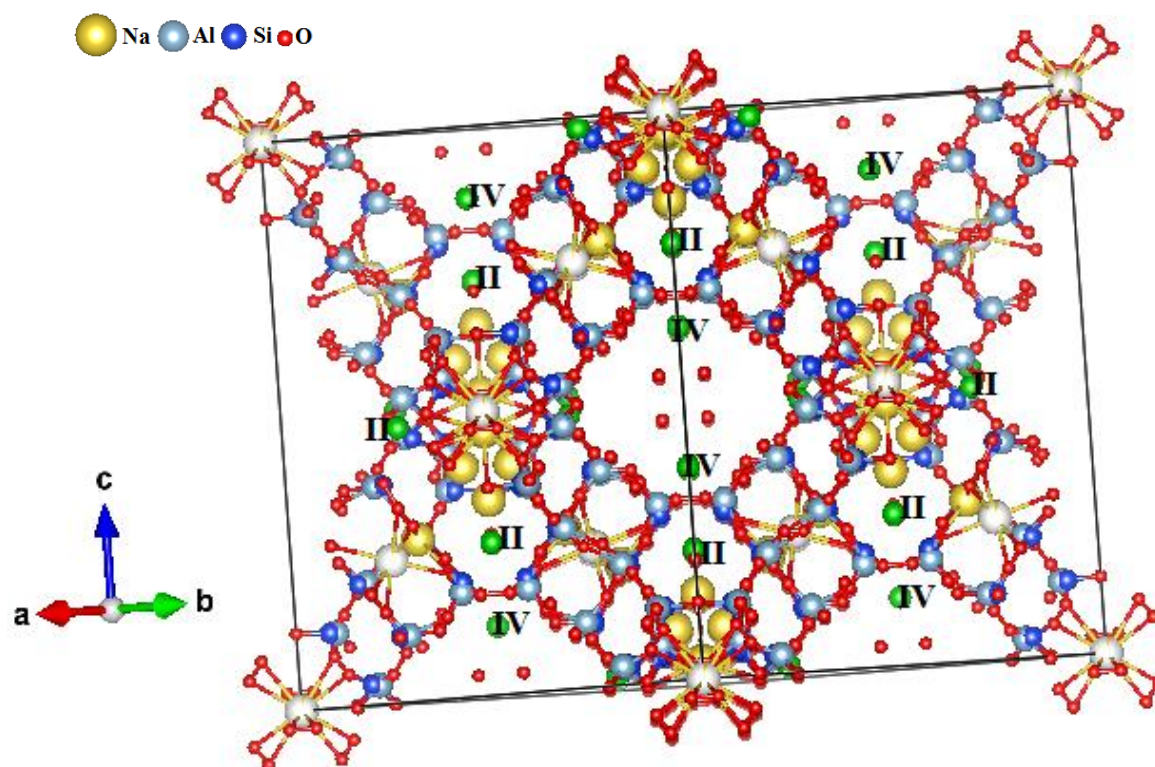


Figure III. 8: Vue de la structure de la Cu(51)X montrant Les sites occupés par le Cu^{2+}

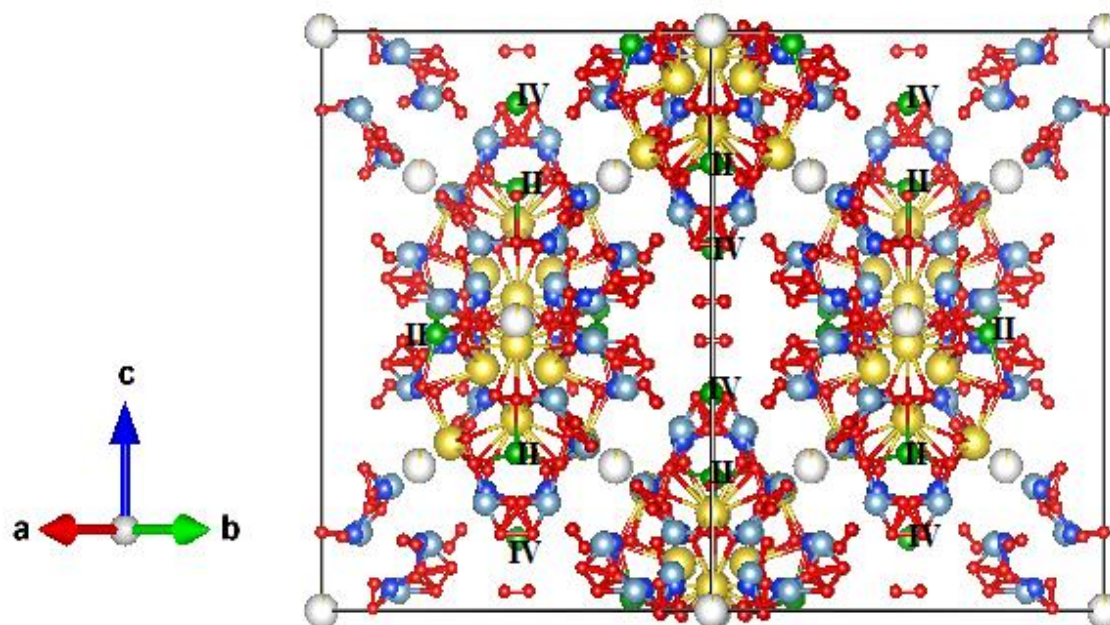


Figure III. 9: Vue de la structure de la Cu(75)X montrant Les sites occupés par le Cu^{2+}

III.3.6. Distances et angles atomiques

Concernant les longueurs des liaisons cation – oxygène obtenues par affinement Rietveld pour les tétraèdres TO_4 (ou $T=Si, Al$) (tableau III.14), on observe que leur variation est parfaitement cohérente avec le taux d'échange.

Les distances Na-O varient entre 2,790 Å et 2,939 Å pour l'ensemble des échantillons. Pour le Cu(75)X, elle passe de 2,673 Å pour Na_2-O_3 à 3,383 Å pour Na_1-O_2 quand la majorité de sodium est remplacé par le cuivre. Cette tendance est en bon accord avec les longueurs de liaison Na –O observées par Kim et al. [13] dans la zéolithe Y.

L'examen des distances interatomiques dans le tétraèdre AlO_4 montre des distances Al -O comprise entre 1,347 et 2,011 Å et des angles O-Al-O comprise entre 78,741 et 142,891°. Ces résultats montrent que le tétraèdre AlO_4 est régulier. L'examen des résultats obtenus par Seo et al. [14], montre des distances Al-O comprise entre 1,76 et 1,67 Å.

Pour le tétraèdre SiO_4 les distances Si-O varient de 0,941 à 2,100 Å pour les différents matériaux, cette légère variation peut être expliquée par la présence du cuivre dans la charpente zéolithique. Ces valeurs restent très proches d'une distance Si-O (1,700 Å) et confirment que les tétraèdres sont maintenus réservés. On remarque que les angles O-Si-O sont comprises entre 79,545 et 111,493°. On remarque une forte diminution des angles O-Si-O atteignant une valeur de 41,457° pour un taux d'échange de cuivre de 75%. Ces résultats montrent que le tétraèdre SiO_4 de cet échantillon n'est plus régulier.

Cette importante diminution des distances T-O pour des forts taux d'échange est à mettre en relation avec l'occupation de plus en plus importante du site cristallographique. En plus, l'occupation préférentielle des atomes de faible rayon ionique sur le site cristallographique se traduit par une baisse continue des distances de liaisons [15].

A propos des longueurs des liaisons Cu-O, nous constatons que les distances sont autour de 2,500 Å, pour la majorité des zéolithes échangées.

**CHAPITRE III : AFFINEMENT STRUCTURAL DES ZEOLITHES PAR LA
METHODE DE RIETVELD**

Tableau III. 14: Valeurs principales des distances et angles

Distances et angles	Samples			
	NaX	Cu(27)X	Cu(51)X	Cu(75)X
Na(1)–O(2)	2,849	2,791	2,790	3,383
Na(2)–O(3)	2,939	2,848	2,822	2,673
Si(1)–O(1)	1,944	1,717	1,717	2,100
Si(1)–O(2)	2,006	1,230	1,229	0,941
Si(1)–O(3)	1,425	1,491	1,491	1,475
Si(1)–O(4)	1,840	1,000	1,000	1,300
Al–O(1)	2,011	1,347	1,347	1,680
Al–O(2)	1,352	1,424	1,423	1,427
Al–O(3)	1,806	1,810	1,810	1,825
Cu(1)–O(3)	/	2,512	2,511	2,364
Cu(1)–O(4)	/	2,924	2,923	2,588
(O3-Al1-O3)	115,400	108,855	87,170	78,741
(O2-Al1-O2)	142,891	137,584	138,859	80,073
(O1-Si1-O1)	103,472	91,913	49,866	41,457
(O2-Si1-O2)	101,239	95,769	79,545	48,260
(O3-Si1-O3)	111,493	107,527	93,345	90,473

III.3.7. Description de la structure

La structure de la zéolithe X et celles échangées par le cuivre sont décrites sous forme cubique où les sommets et les centres des faces sont occupés par les atomes de Sodium (Na) (figure III.10). Les unités de structures sont les tétraèdres d'Aluminium (AlO₄) et de Silicium (SiO₄) coordonnés entre eux par les atome d'oxygènes. (Voir figures III.11-21).

Plusieurs vues de la structure de la zéolithe X et de celles échangées par le cuivre ont été présentées dans les figures ci-dessous afin de vérifier la forme de la structure et prouver :

- 1- La tructure de la charpente zéolithique et sa composition (cage sodalite, supercage et le prisme hexagonale).
- 2- Le Groupe d'espace (occupation de sodium dans les centres et les sommets de cubes).
- 3- L'enchainement des tétraèdres (TO₄).

- 4- Introduction du cuivre dans la structure zéolithique après échange.
- 5- Sites cationiques occupés par les cations échangeables.
- 6- Début de déformation de la structure de Cu(75)X (figure III. 13).

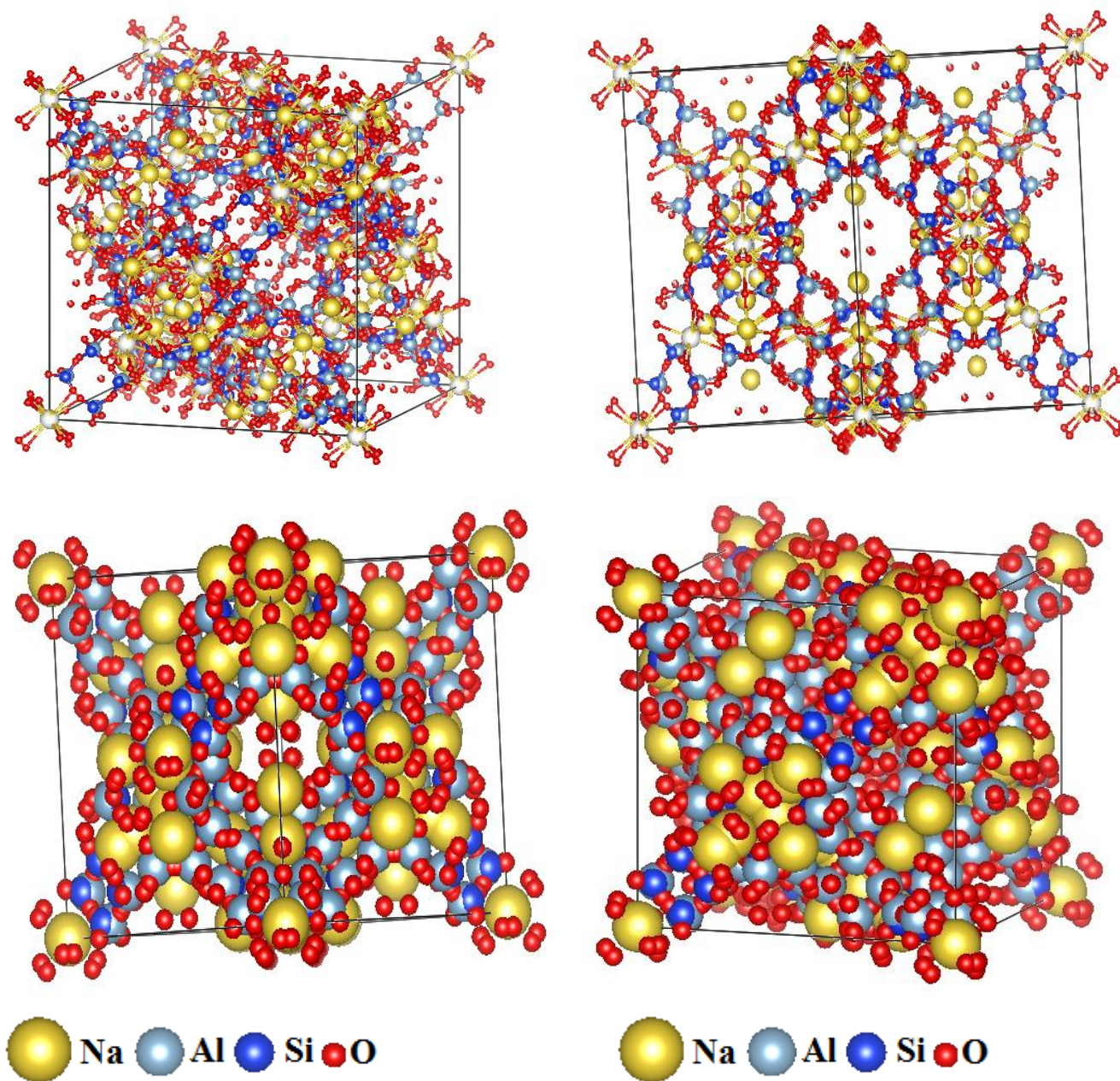


Figure III.10: Présentation de la structure de NaX selon différents styles et axes

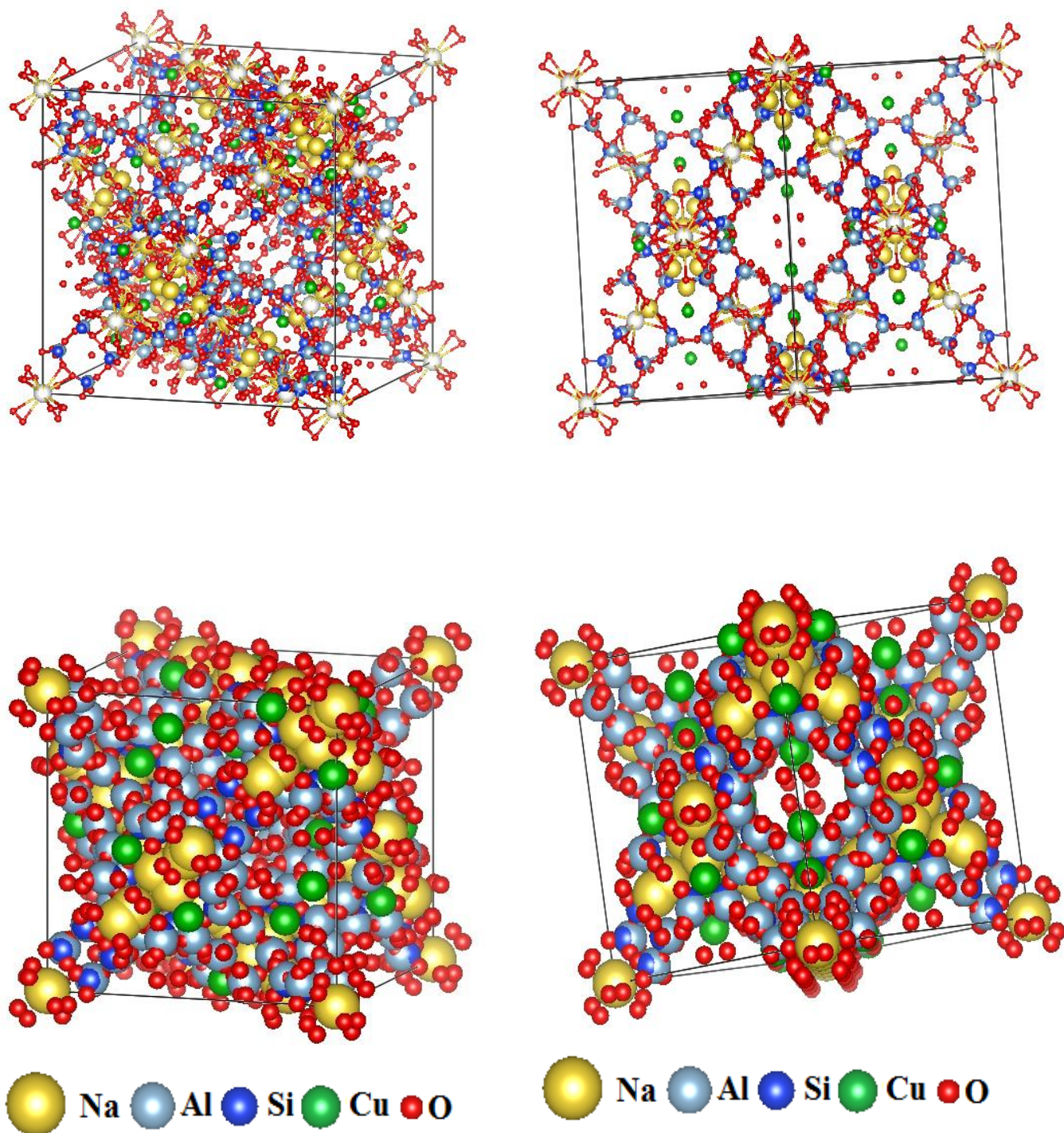


Figure III.11: Présentation de la structure de Cu(27) X selon différents styles et axes

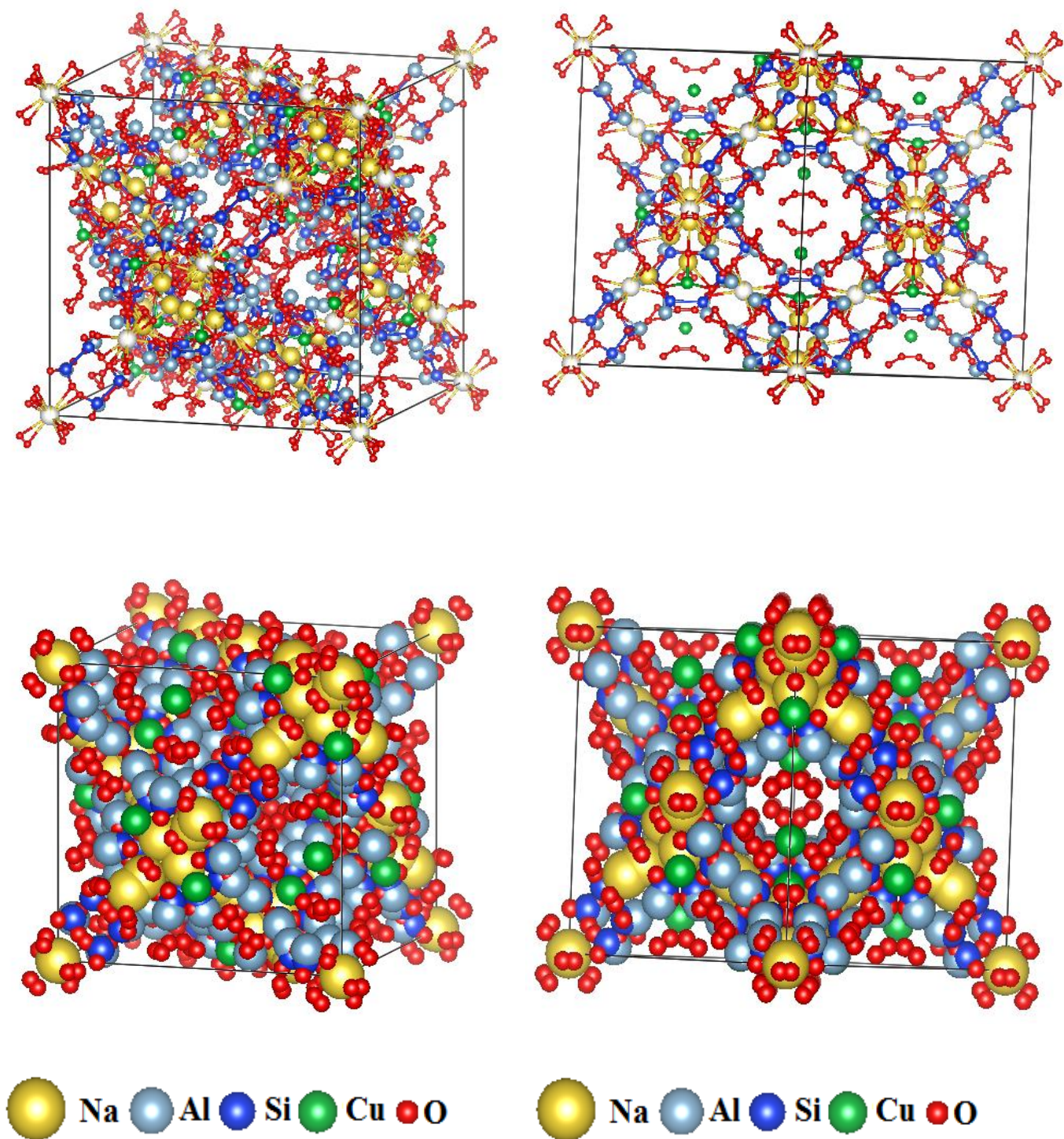


Figure III. 12: Présentation de la structure de Cu(51)X selon différents styles et axes

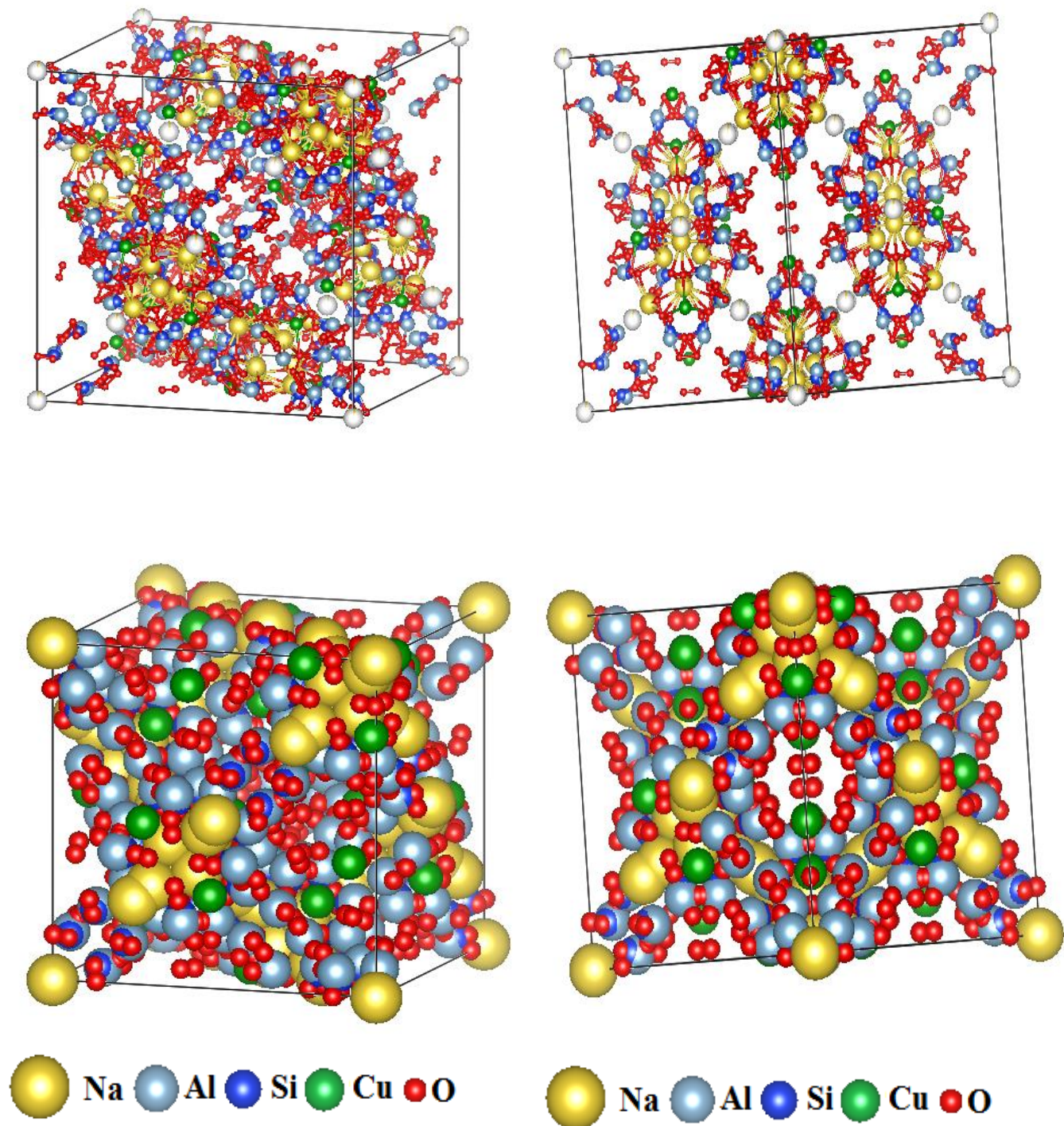


Figure III.13: Présentation de la structure de Cu(75)X selon différents styles et axes

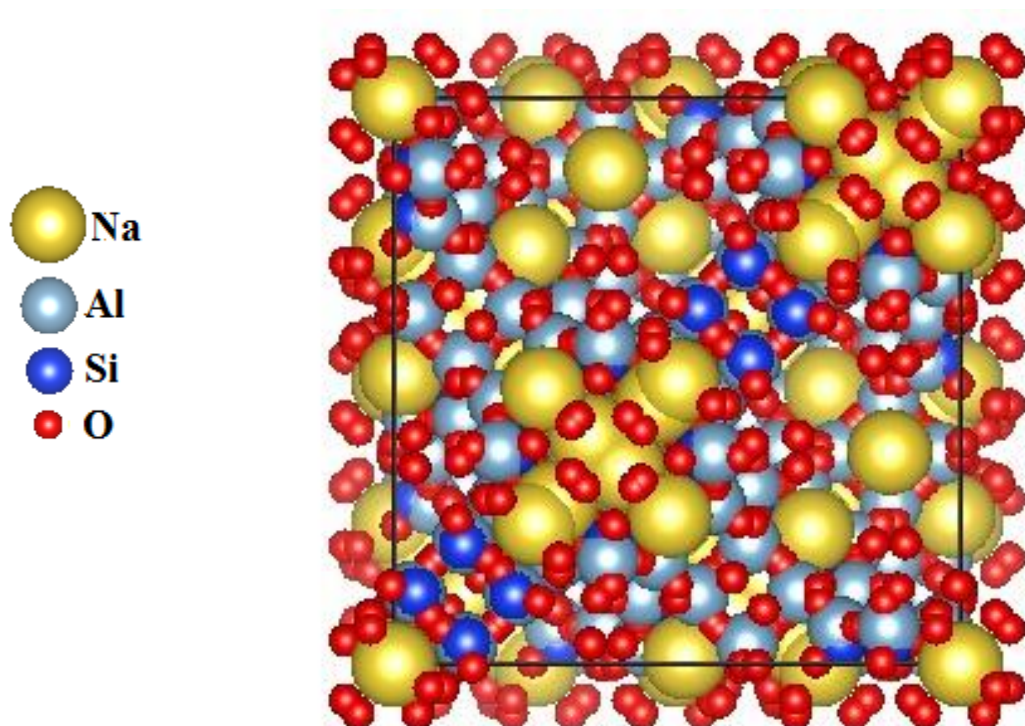


Figure III.14-a: Représentation de la structure de NaX selon l'axe x

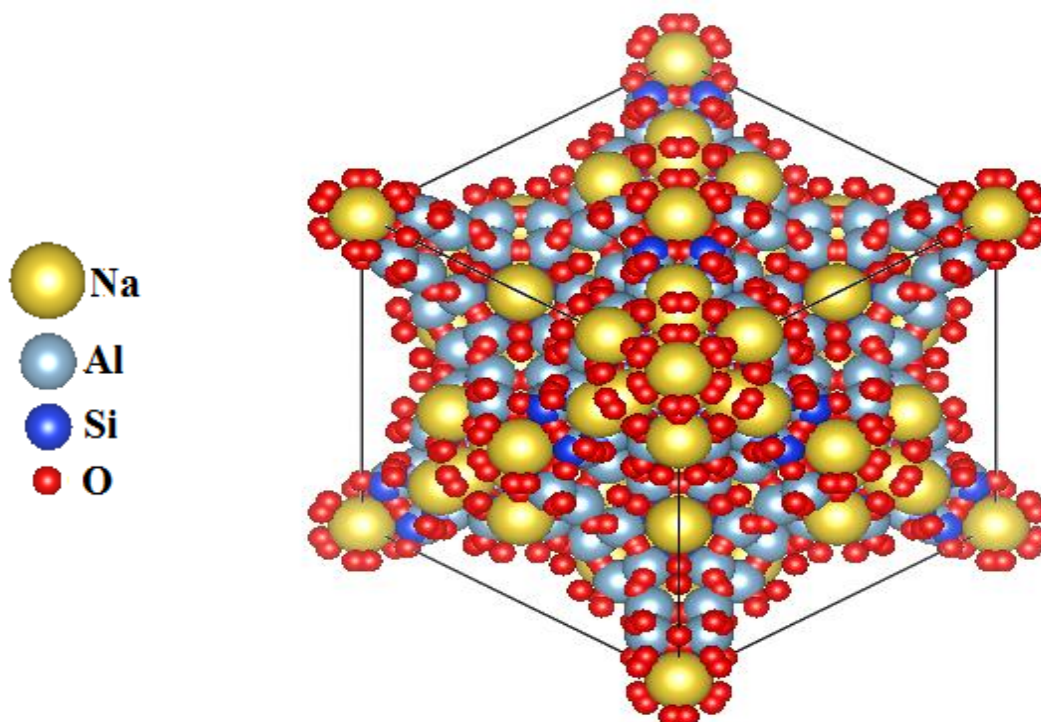


Figure III.14-b: Projection de la structure de NaX selon le plan (111)

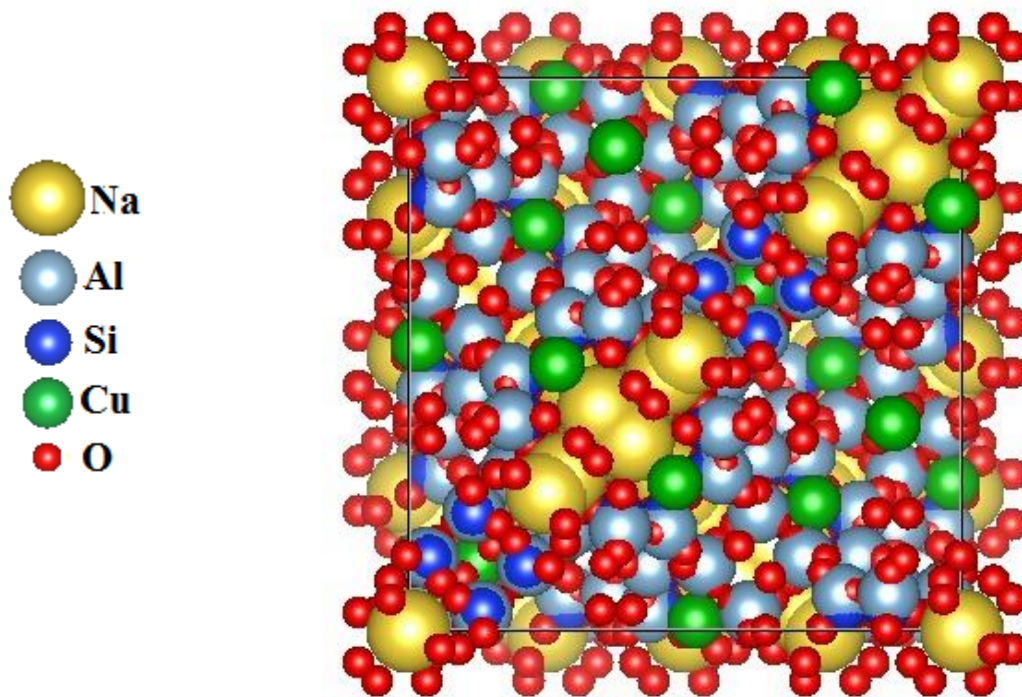


Figure III.15-a: Représentation de la structure de Cu(27)X selon l'axe x

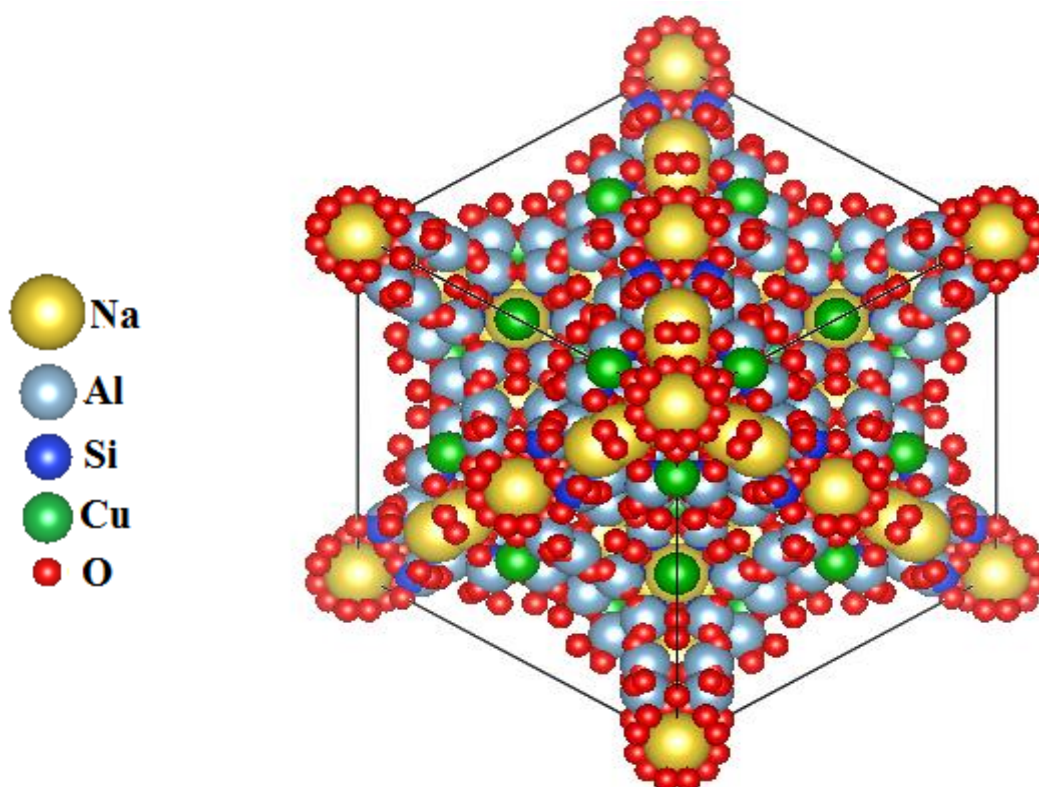


Figure III.15-b: Projection de la structure de Cu(27)X selon le plan (111)

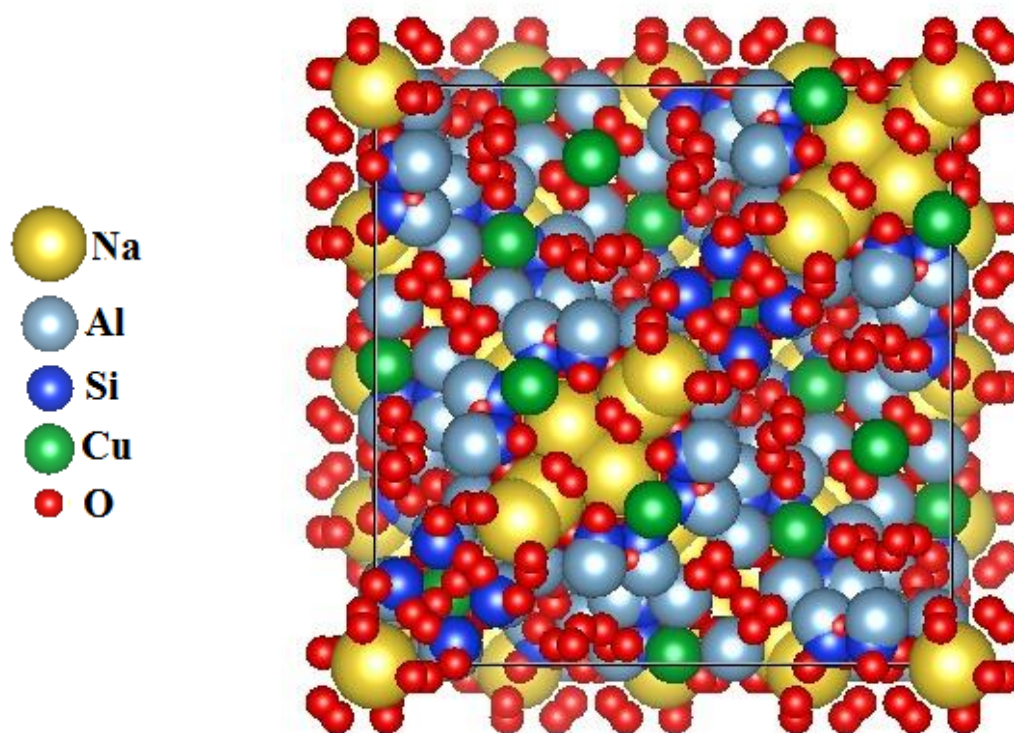


Figure III.16-a: Représentation de la structure de Cu(51)X selon l'axe x

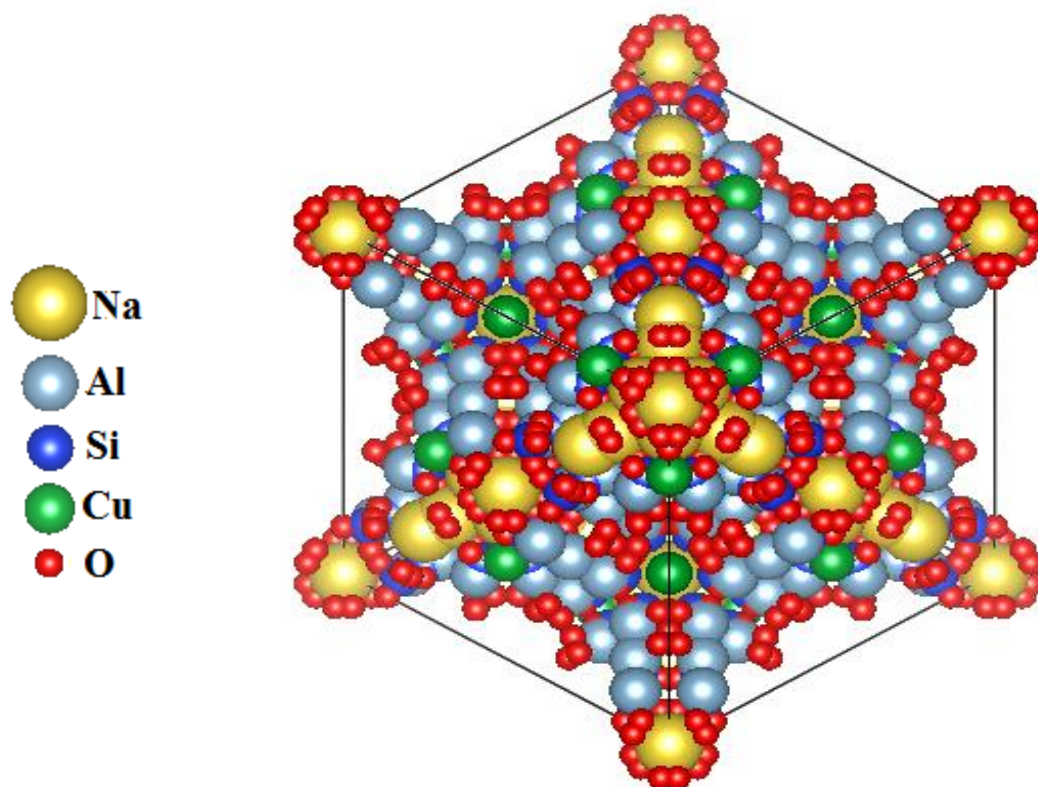


Figure III.16-b: Projection de la structure de Cu(51) X selon le plan (111)

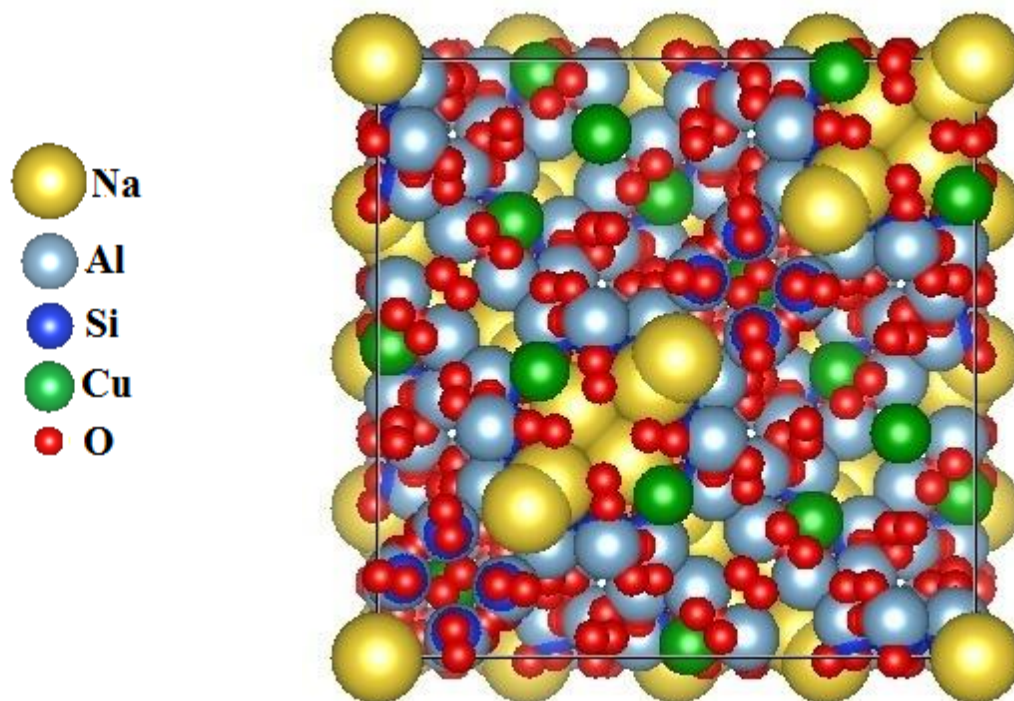


Figure III.17-a: Représentation de la structure de Cu(75)X selon l'axe x

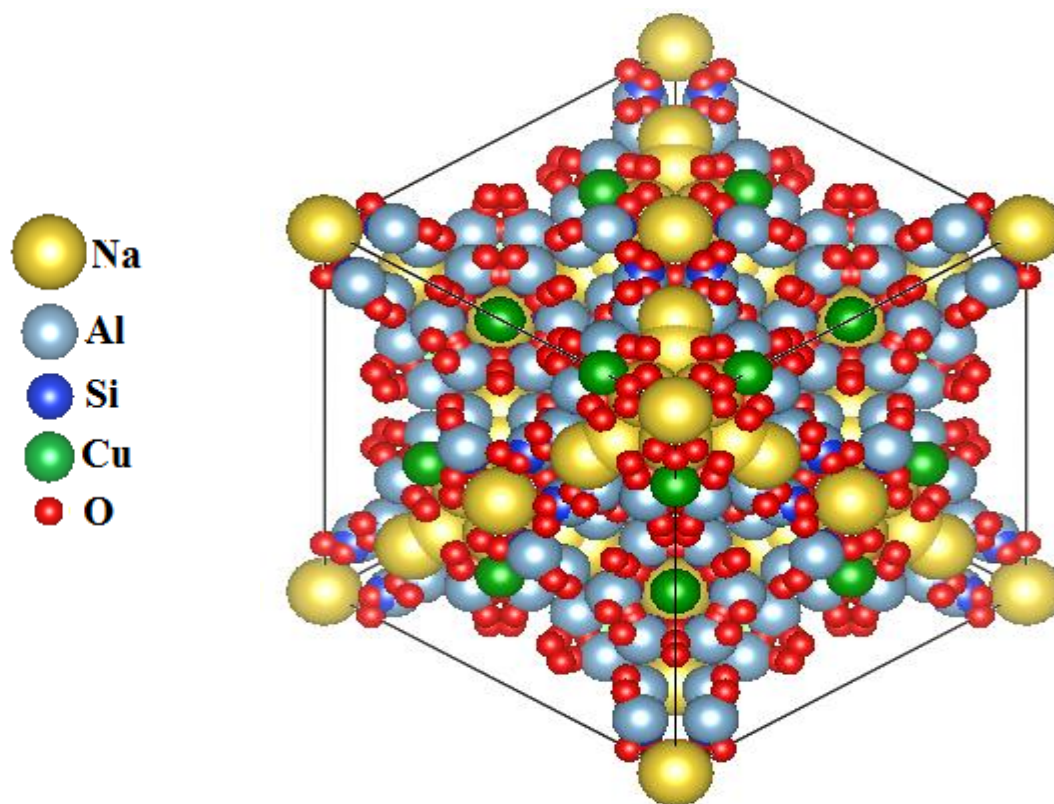


Figure III.17-b: Projection de la structure de Cu(75)X selon le plan (111)

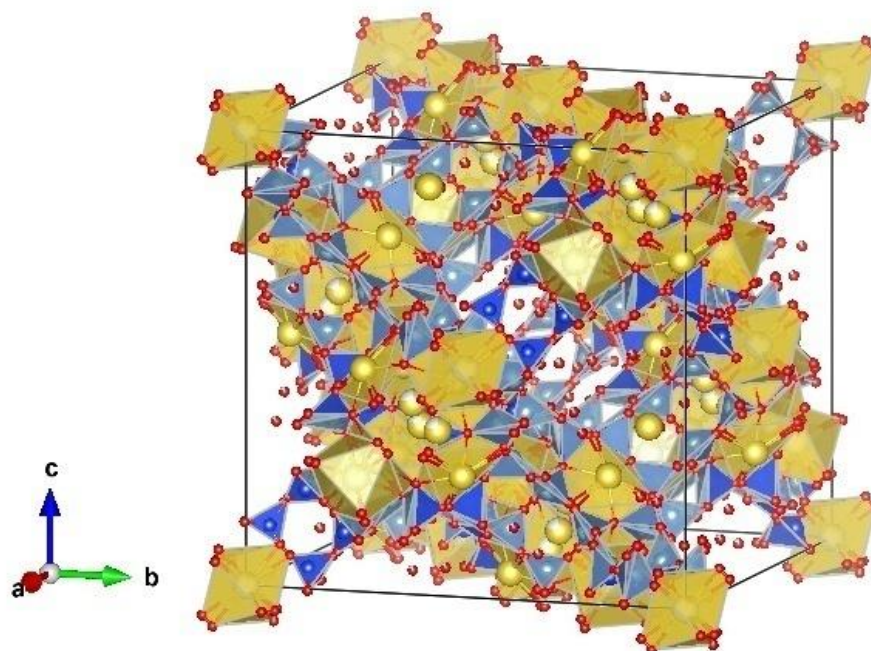


Figure III. 18: Vue de la structure de NaX montrant les tétraèdres

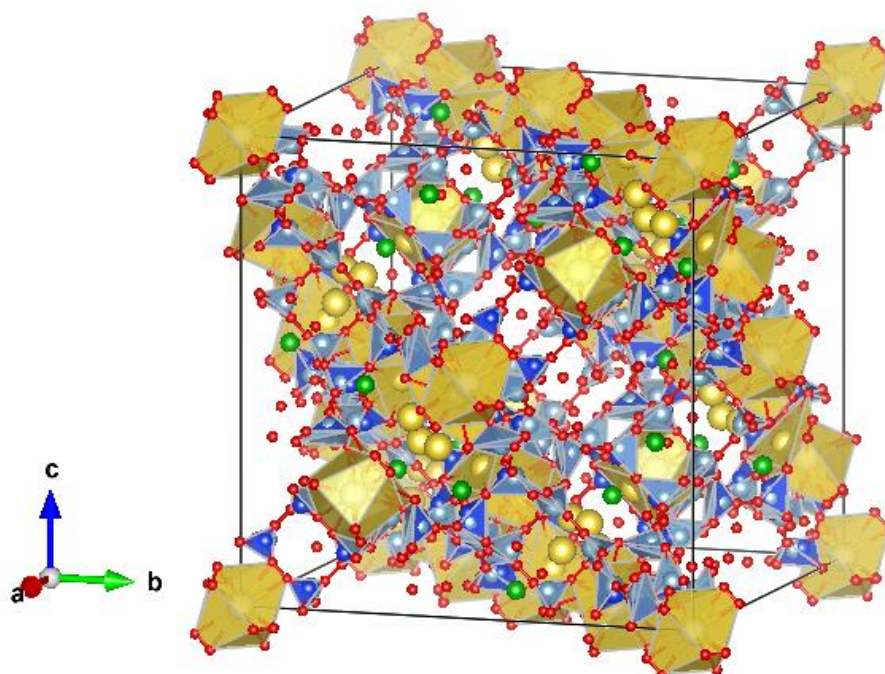


Figure III. 19: Vue de la structure de Cu(27)X montrant les tétraèdres

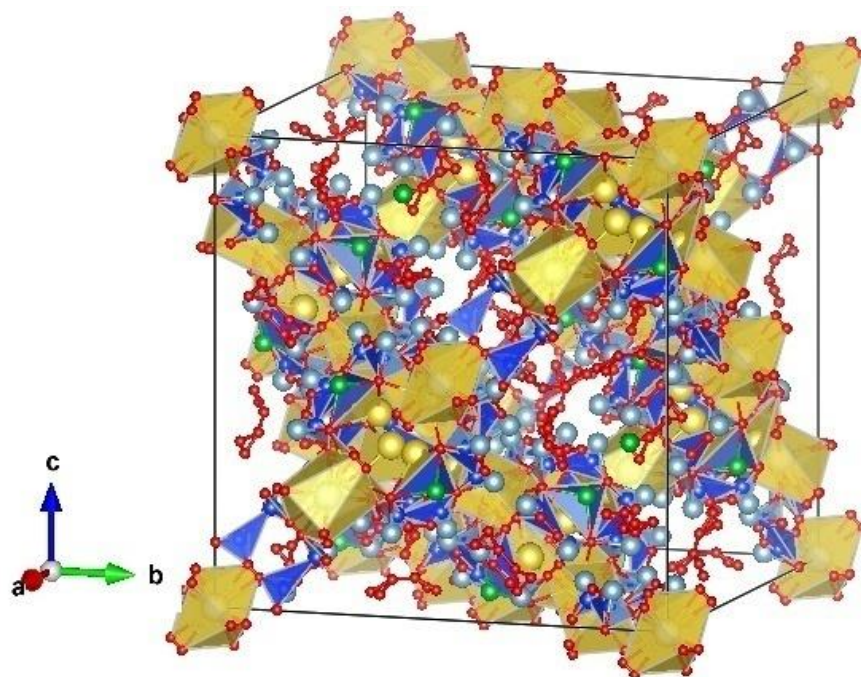


Figure III.20 : Vue de la structure de Cu(51)X montrant les tétraèdres

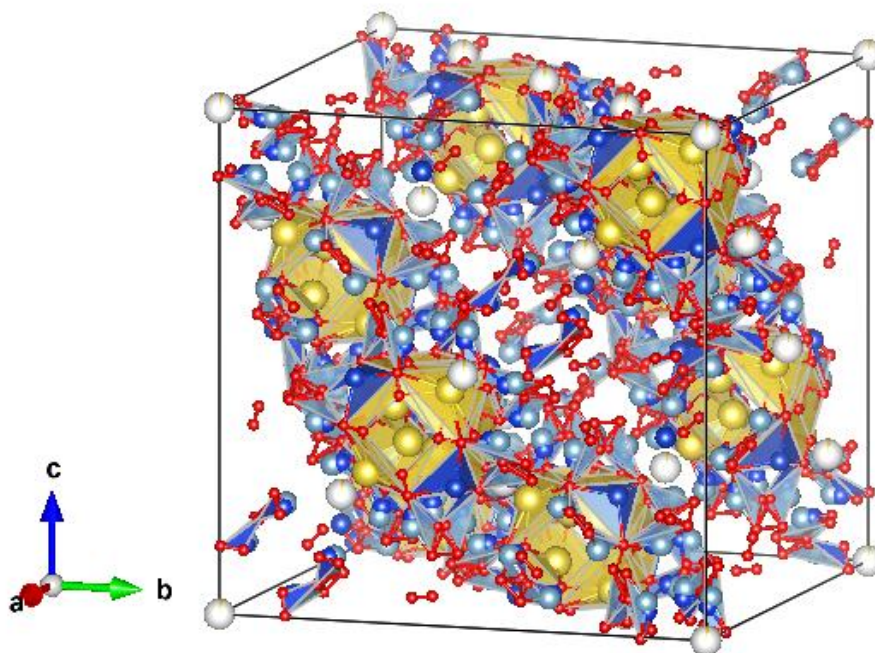


Figure III. 21: Vue de la structure de Cu(75)X montrant les tétraèdres

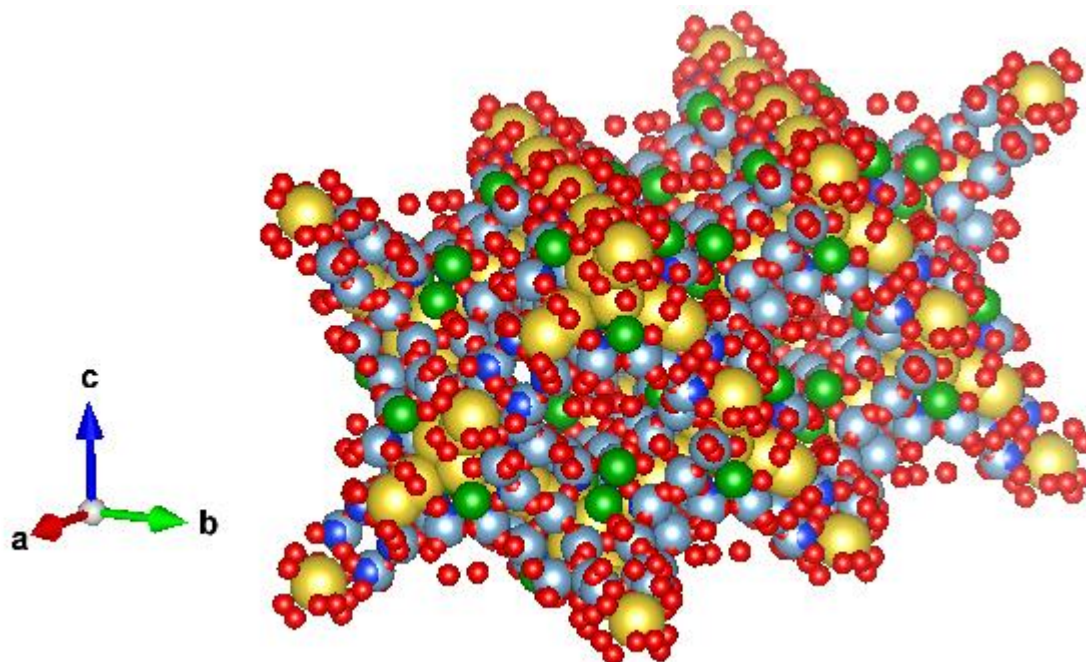


Figure III. 22: Présentation de deux mailles élémentaire de la structure Cu(51)X

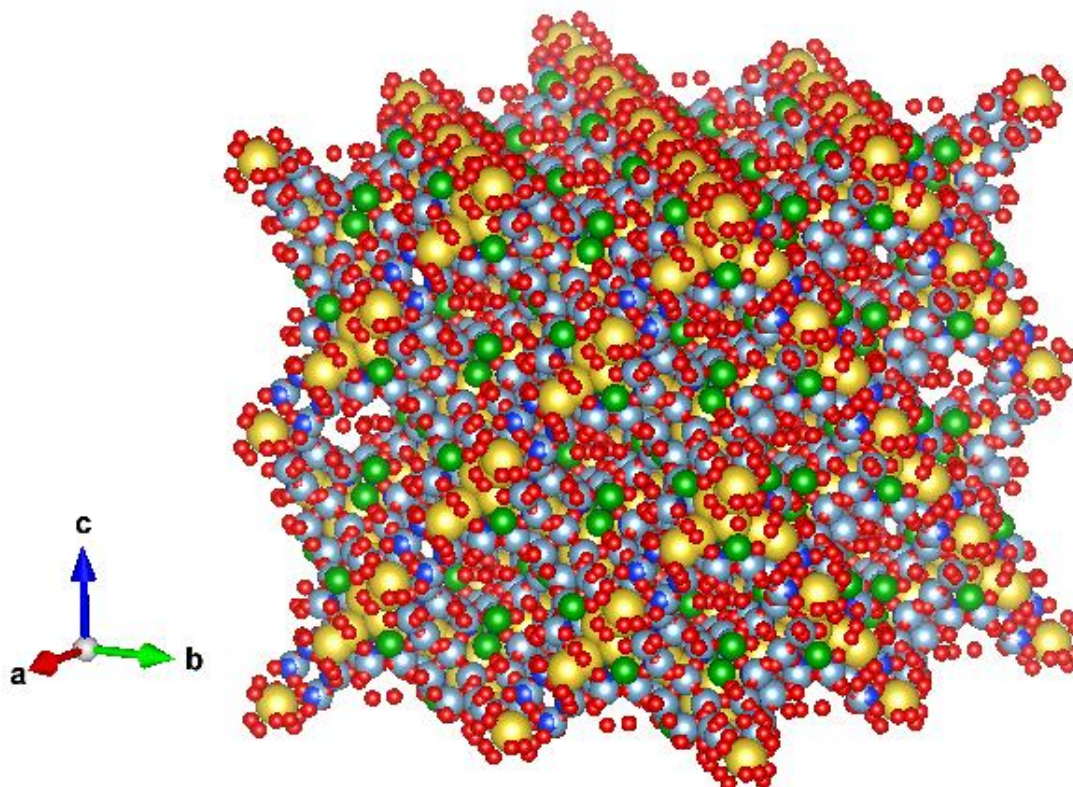


Figure III. 23: Présentation de huit mailles élémentaire de la structure Cu(51)X

III.4. CONCLUSION

Ce chapitre est consacré à l'affinement structural par la méthode de Rietveld de la zéolithe X et celles échangées, à partir des données de la diffraction des rayons X. Les résultats ont montré que la zéolithe X se cristallise dans le système cubique avec le groupe d'espace $Fd-3m$ et les paramètres de la maille: $a=b=c= 24,922 \text{ \AA}$. Pour les zéolithes échangées Cu(27)X, Cu(51)X, Cu(75)X le système reste cubique avec le même groupe d'espace et les paramètres de mailles : $a= 24,879 \text{ \AA}$, $a=24,869 \text{ \AA}$ et $a=24,726 \text{ \AA}$ respectivement. Une légère diminution des paramètres de maille peut être expliquée 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. L'affinement converge vers des valeurs de reliabilités acceptables pour l'ensemble des échantillons avec un bon accord entre les diagrammes observées et simulées. A l'exception de Cu(75)X où une grande différence entre le diagramme observé et calculé cela peut est probablement due au nombre de cation de cuivre introduit dans la structure zéolithique et par conséquence début de déformation du tétraèdres, cet résultat a été confirmée par les valeurs de confiance qui sont sensiblement élevés.

La structure de la zéolithe X et de celles échangées par le cuivre sont décrites sous forme cubique où les sommets et les centres des faces sont occupés par les atomes de sodium. Les unités de structures sont les tétraèdres d'Aluminium (AlO_4) et de Silicium (SiO_4) coordonnés entre eux par les oxygènes. Les résultats de l'affinement ont prouvé aussi que les cations de cuivre sont introduits dans des sites qui correspondent à ceux occupés par le Na^+ .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *J. Appl. Cryst.*, vol. 2, p. 65, 1969.
- [2] J. Rodriguez-Carvajal, "*Fullprof: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis.*" Toulouse, France, 1999.
- [3] K. . Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *Crystallogr., J. Appl.*, vol. 44, pp. 1272–1276, 2011.
- [4] L. B. Mccusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, and P. Scardi, "Rietveld refinement guidelines," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 32, no. 1, pp. 36–50, 1999, doi: 10.1107/S0021889898009856.
- [5] J. M. Moreno-Maroto, B. González-Corrochano, J. Alonso-Azcárate, L. Rodríguez, and A. Acosta, "Assessment of crystalline phase changes and glass formation by Rietveld-XRD method on ceramic lightweight aggregates sintered from mineral and polymeric wastes," *Ceramics International*, vol. 44, no. 10, pp. 11840–11851, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.03.274.
- [6] P. Michael M. J. Treacy, Princeton, NJ John B. Higgins, Bad Dog Ridge, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites Editors* :, Fourth Rev. Paris: International Zeolite Associatio, 2001.
- [7] J. Rousseau and A. Gibaud, *CRISTALLOGRAPHIE GÉOMÉTRIQUE et RADIOCRISTALLOGRAPHIE*. Dunod, Paris, 2000.
- [8] Z. Zhao *et al.*, "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," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 217, pp. 421–428, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.06.013.
- [9] T. T. Carol T *et al.*, "Crystal structure refinement, optical properties, dielectric response, and impedance spectroscopy of Ni²⁺-Co²⁺ substituted bismuth copper titanate (BCTO)," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 248, no. November 2019, p. 122933, 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.122933.
- [10] R. C. P. Oliveira *et al.*, "Performance assessment of a direct borohydride-peroxide fuel cell with Pd- impregnated faujasite X zeolite as anode electrocatalyst Raisa," *Electrochimica Acta*, pp. 1–36, 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.03.021.
- [11] B. Abdelhakim, "Approche d'un diagramme de diffraction par la méthode de Le

- Bail,"Thèse Doctorat, Université mentouri - Constantine, 2012.
- [12] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*. New York, 1974.
- [13] H. S. Kim *et al.*, " Characterization of Li + -ion Exchanged Zeolite Y using Organic Solvents ," *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, vol. 48, no. 3, pp. 180–188, 2015, doi: 10.7745/kjssf.2015.48.3.180.
- [14] S. M. Seo, M. Park, D. Y. Chung, and W. T. Lim, "Preparation of excessively Ni²⁺-exchanged zeolite Y (FAU, Si/Al = 1.70) and its single-crystal structure," *Journal of Porous Materials*, vol. 21, no. 5, pp. 521–530, 2014, doi: 10.1007/s10934-014-9799-2.
- [15] B. M. Abu-Zied, "Cu²⁺-acetate exchanged X zeolites: Preparation, characterization and N₂O decomposition activity," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 139, pp. 59–66, 2011, doi: 10.1016/j.micromeso.2010.10.017.

CHAPITRE IV
ADSORPTION DE
MERCAPTOBENZOTHIAZOLE ET DU
CHROME HEXAVALENT PAR LES
ZEOLITHES ECHANGEES

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

IV.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre on va examiner la possibilité d'utiliser les zéolithes celle de référence et échangées par le cuivre comme adsorbants, en vue d'éliminer deux polluants différents le Mercaptobenzothiazole (MBT) et le chrome hexavalent Cr(VI) à partir de phase aqueuse en mode Batch. Une optimisation des paramètres d'adsorption a été effectuée afin d'étudier l'influence de ces paramètres sur la capacité de rétention de chaque polluant par les matériaux zéolithiques. Le travail comporte une étude cinétique, une modélisation des isothermes d'adsorption, et le calcul de quelques paramètres thermodynamiques caractérisant l'adsorption de MBT et du Cr(VI) par les différents matériaux. Une attention particulière a été donnée au mécanisme d'adsorption de chaque polluant avec le meilleur adsorbant.

IV.2. CONDITIONS OPERATOIRES

Dans chaque expérience d'adsorption on a mélangé, 20 mL de solution du polluant avec 0,02 g de matériau, à la concentration désirée. A l'équilibre, la suspension est centrifugée et le surnageant est analysé par spectrophotomètre UV-visible Shimadzu 1240. La quantité du polluant adsorbée en milligramme par gramme d'adsorbant, est donnée dans l'équation IV.1.

$$Q_e \left(\frac{mg}{g} \right) = (C_i - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (IV.1)$$

Où :

C_i ($mg L^{-1}$) : représente la concentration initiale du polluant.

C_e ($mg L^{-1}$) : représente la concentration à l'équilibre du colorant.

V (L) : représente le volume de solution.

m (g) : représente la masse de l'adsorbant.

Dans l'étude cinétique, Q_e est échangée par la quantité adsorbée à l'instant t (Q_t) et C_e par la concentration du polluant à l'instant t (C_t).

IV.3. ADSORPTION DE MBT

L'adsorption de MBT sur les quatre matériaux zéolithiques (NaX, Cu(27)X, Cu(51)X, Cu(75)X), implique l'influence et l'optimisation des paramètres suivants: temps de contact, pH de la solution, concentration du polluant et la température du bain.

D'après des résultats trouvées dans le chapitre II, le Cu(88)X, il a été écarté comme adsorbant.

IV.3.1. Balayage et courbe d'étalonnage

Un balayage entre 200 et 360 nm a été effectué afin de déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale du MBT. Le spectre de l'absorbance (figure IV.1) indique la variation de la densité optique en fonction de la longueur d'onde.

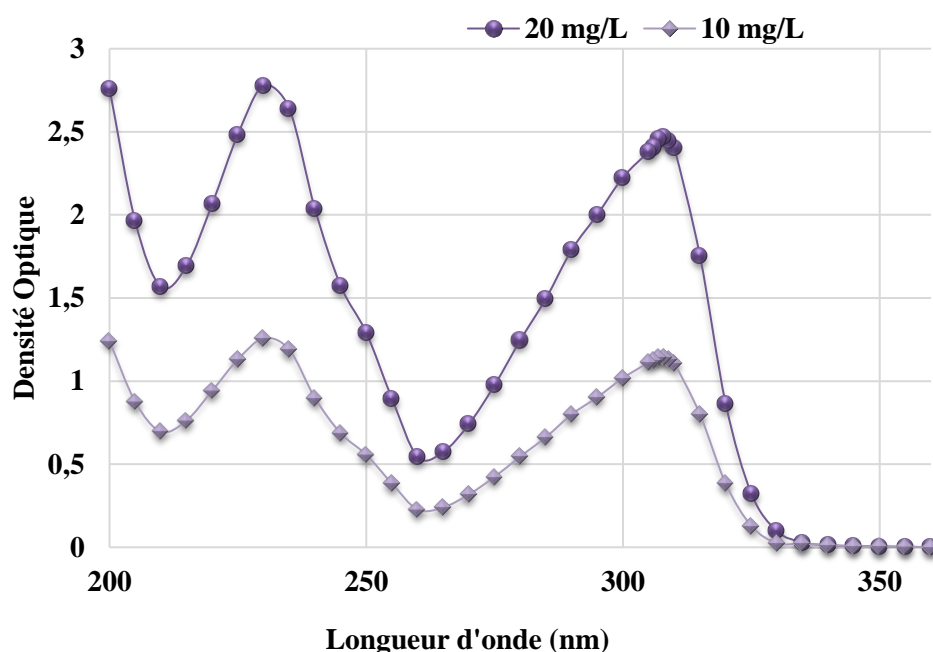


Figure IV.1 : Variation de la densité optique du MBT en fonction de la longueur d'onde.

Le spectre d'absorption du MBT, pour les deux concentrations 10 et 20 mg/L, à un pH égal 8, est donné dans la figure IV.1. Le spectre montre deux bandes d'absorption ; la principale située à 310 nm et la secondaire à 230 nm.

A un pH acide (pH = 5), le spectre du MBT représente également deux bandes d'absorption, la première située à 320 nm et la bande secondaire à 230 nm. Donc 10 nm de plus que celle de la forme moléculaire dans le cas du pH basique.

La bande d'absorption à 310 nm est caractéristique du MBT. La deuxième bande d'absorption est caractéristique, de la transition électroniques $\pi \rightarrow \pi^*$ [1].

Une solution mère de MBT de concentration donnée a été préparée, des dilutions ont été effectuées pour la préparation des solutions filles. Par la suite la courbe d'étalonnage a été établie (figure IV.2).

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

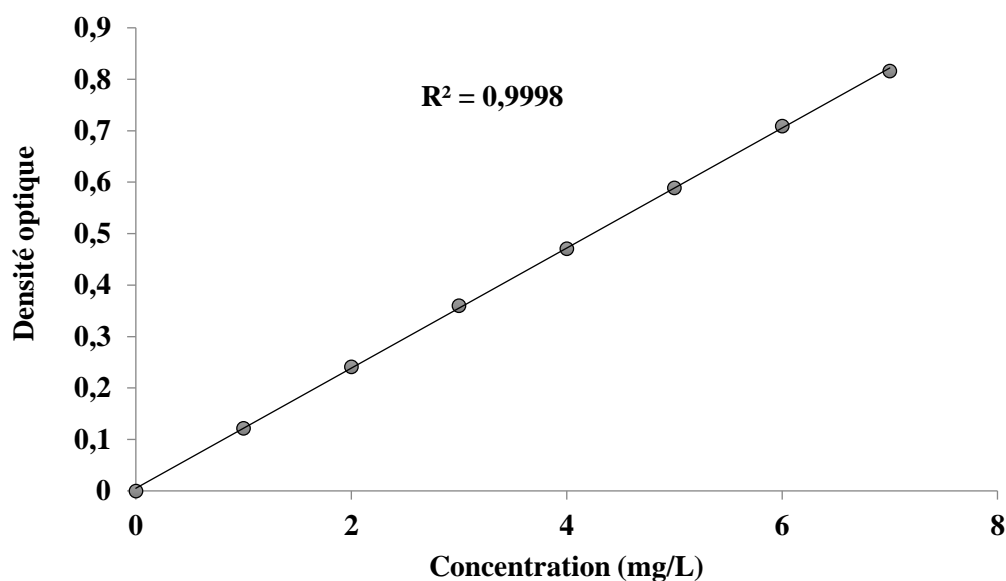


Figure IV.2 : Courbe d'étalonnage du MBT, à 310 nm

D'après la figure on constate une variation linéaire de la densité optique, avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,999$.

IV.3.2. Effet du pH

La rétention de MBT sur les différents adsorbants est étudiée en variant le pH de polluant entre 7 et 11. Le tableau IV.1 regroupe les conditions opératoires.

Tableau IV.1: Paramètres opératoires pour l'effet du pH

Temps de Contact (min)	Concentration du MBT (mg/L)	Concentration du matériau (g/L)	pH	Température (°C)
240	160	1	7,5	25
			8,5	
			9,5	
			10,5	

La variation du quantité de MBT adsorbée à l'équilibre, par les différents échantillons, en fonction du pH est présentée dans la figure IV.3. La capacité d'adsorption est meilleure à pH=8,5 pour tous les matériaux. A titre d'exemple, pour Cu(51)X, elle est de 84,40 et 49,77 mg/g à un pH de 8,5 et 10,5, respectivement. Qu et al [2] ont remporté la même évolution dans

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHIAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

le cas de l'adsorption du Mercaptobenzothiazole et du benzothiazole sur la chalcopryrite. Le mercaptobenzothiazole existe sous différentes formes : Molécule de thione ; ion thione ; molécule de thiol ; ion thiol. (Figure IV.4). Cette forme tautomère du MBT est due aux liaisons N-H (thione) et S-H (thiol). Dans un milieu acide, la forme ionique thione est la forme prédominante en tant qu'anion MBT car l'atome d'azote du MBT ionisé est chargé négativement. Lorsque le pH devient basique, le MBT s'ionise en deux formes tautomères : thione et thiolate. La forme thiolate est l'espèce prédominante de l'anion MBT car l'atome de soufre du MBT ionisé est chargé négativement et les atomes d'azote sont neutres [3]. Doneux et al.[4] ont montré après une étude par le DFT que l'espèce prédominante du MBT est la forme thiolate.

Par conséquent, à pH = 8,5, l'atome de soufre du MBT (forme thiolate) réagit avec le cuivre introduit dans la zéolithe.

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

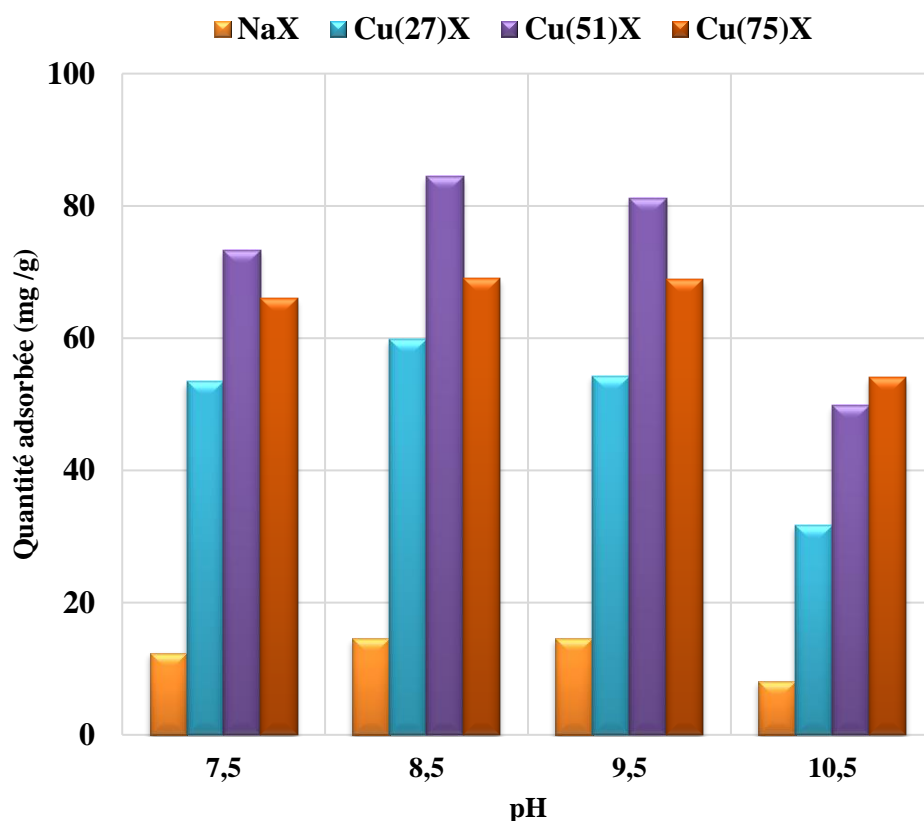


Figure IV.3: Variation de la quantité adsorbée du MBT par NaX et les zéolithes échangées.

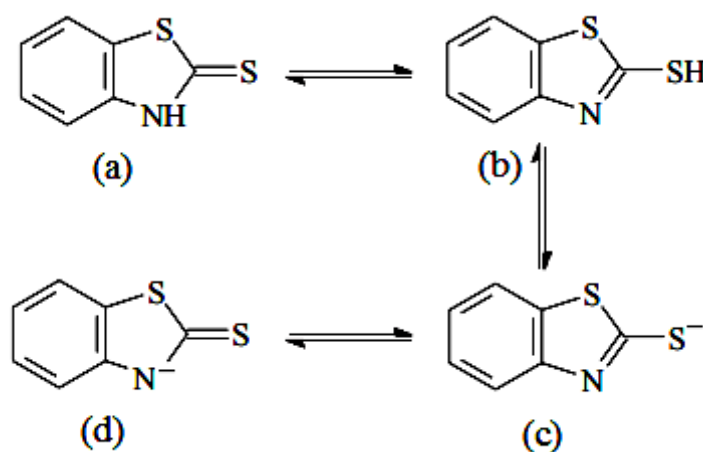


Figure IV.4: Structures moléculaires des différentes formes de MBT, forme thione (a), forme thiol (b), forme thiolate (c), forme ion thione (d)

IV.3.3. Cinétique d'adsorption

La variation de la capacité adsorbée en fonction du temps de contact est définie par la cinétique d'adsorption. La vitesse d'élimination d'un polluant à partir d'une solution dépend de

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

plusieurs paramètres, la nature de l'adsorbant, polluant, et la vitesse d'agitation. Les facteurs mentionnés ont montré que l'adsorption des adsorbats sur un solide non poreux est relativement rapide. Ainsi que l'équilibre est atteint en quelques minutes. Par contre, l'adsorption est beaucoup plus lente le cas d'un solide poreux [5].

Les paramètres opératoires de l'adsorption de MBT sur les différents matériaux sont groupés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Paramètres opératoires de l'étude cinétique.

Temps d'agitation (min)	Concentration du MBT (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH	Température (°C)
1	160	1	8,5	25
3				
5				
10				
20				
40				
60				
120				
240				
360				
480				
55				

La vitesse est une grandeur important dérivant de la cinétique d'adsorption qui est déterminée par l'évolution de la quantité adsorbée de polluant en fonction du temps de contact. Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, la vitesse dépend de la vitesse de diffusion de l'adsorbat et de l'interaction adsorbant-adsorbat [6].

Les figures IV.5 et IV.6 montrent l'évolution de la quantité de MBT adsorbée en fonction du temps et de la température, respectivement.

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

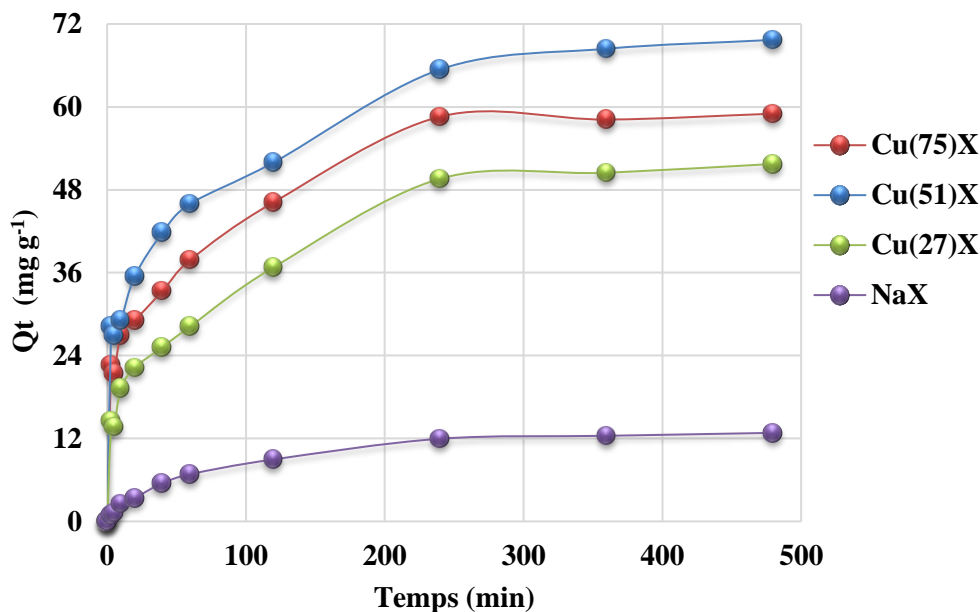


Figure IV.5: Variation de la quantité de MBT adsorbée par les zéolithes échangées en fonction du temps à 25 °C.

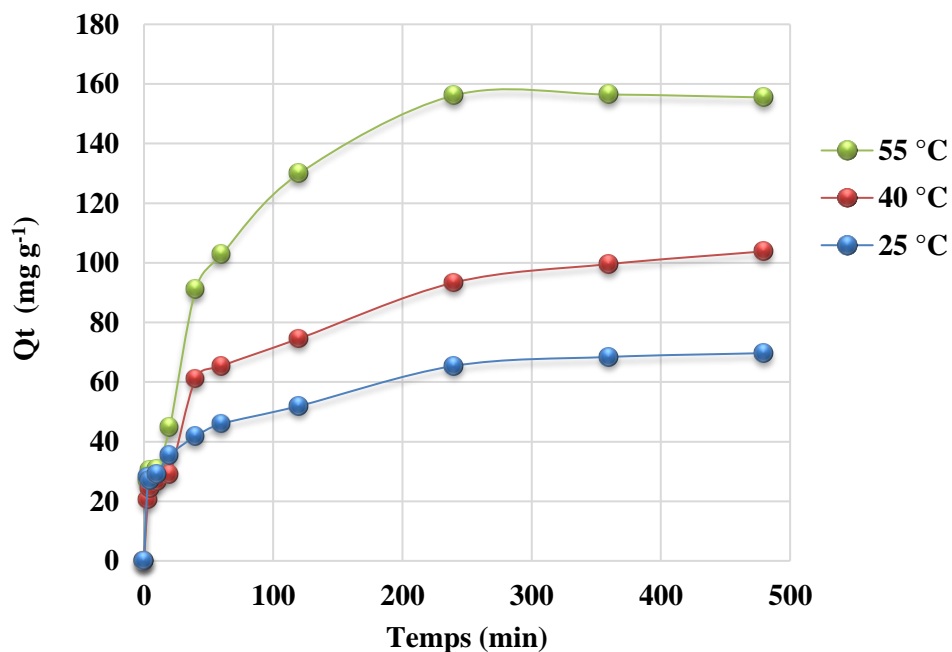


Figure IV.6: Variation de la quantité de MBT adsorbée par Cu(51)X en fonction du temps et température.

La capacité d'adsorption des différents matériaux en fonction du temps à 25 °C, est donnée dans la figure IV.5. La quantité adsorbée est rapide pendant les premiers temps, au-delà la

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

capacité d'adsorption augmente, après les courbes tendent vers un plateau. L'équilibre est obtenu après 240 min. Jing et al. ont trouvé que 60 min est le temps d'équilibre dans l'élimination du MBT par l'organo-bentonite [7].

L'influence de la température sur la cinétique d'adsorption de Cu(51)X est illustrée dans la figure IV.6. On constate que l'augmentation de la température favorise la capacité de rétention. La capacité varie de 70 et 156 mg/g, pour 25 et 55 °C, respectivement.

IV.3.3.1. Modèle de pseudo-premier ordre

Le modèle de Lagergren [8] est basée sur l'hypothèse que, au cours du temps, la capacité de rétention d'un polluant, est proportionnel à la différence entre la capacité adsorbée à l'équilibre et celle à un instant t, soit:

$$dQ_t/dt = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (IV.2)$$

Où

A $t = 0$, $Q_t = 0$; l'équation IV.2 peut être intégrée comme suit:

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (k_1 \cdot t / 2,303) \quad (IV.3)$$

Q_e (mg/g) : capacité adsorbée à l'équilibre.

Q_t (mg/g) : capacité adsorbée au temps t.

K_1 (min^{-1}) : Constante de vitesse du modèle.

t (min) : temps de contact.

Le tracé de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps est une droite de pente $-k_1/2,303$, si la cinétique suit cet modèle. Les paramètres sont regroupés dans le tableau IV.3.

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHIAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

Tableau IV.3 : Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre.

Zéolithes	T (°C)	Q _{eexp} (mg g ⁻¹)	Q _{ecal} (mg g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²
NaX		11,966	11,006	0,0115	0,981
Cu(27)X		49,607	35,285	0,0086	0,977
Cu(51)X	25	65,427	42,160	0,0107	0,827
Cu(75)X		58,589	40,262	0,0104	0,872
	25	65,427	42,160	0,0107	0,827
Cu(51)X	40	93,376	75,068	0,0131	0,895
	55	156,154	139,101	0,0146	0,974

Le modèle n'est pas approprié car les valeurs des coefficients de détermination R² sont globalement inférieures à 0,98. De plus, il existe une différence importante entre les quantités adsorbées théoriques et expérimentales (Tableau IV.3).

IV.3.3.2. Modèle de pseudo-second ordre

Le modèle de Ho et McKay [9] est donné par l'équation :

$$dQ_t/dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{IV.4})$$

L'intégration de l'équation IV.4 donne :

$$t/Q_t = (1/k_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e \quad (\text{IV.5})$$

Avec

$$t = 0 \text{ à } Q_t = 0,$$

où k₂ : constante de vitesse de du modèle (g mg⁻¹min⁻¹)

La vitesse initiale d'adsorption, h est définie comme :

$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \quad (\text{IV.6})$$

à t → 0

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

A partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de t/Q_t en fonction de t , on obtient h , Q_e et k_2 . Le tableau IV.4 groupe les paramètres du modèle.

Tableau IV.4 : Paramètres cinétiques de l'adsorption de MBT selon le modèle.

Zeolithes	T (°C)	Q_{eexp} (mg g ⁻¹)	Q_{ecal} (mg g ⁻¹)	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
NaX	25	11,966	14,337	0,0012	0,252	0,977
Cu(27)X		49,607	54,486	0,0006	1,770	0,990
Cu(51)X		65,427	71,832	0,0007	3,379	0,994
Cu(75)X		58,589	61,391	0,0008	2,916	0,994
	25	65,427	71,832	0,0007	3,379	0,994
Cu(51)X	40	93,376	109,204	0,0002	3,170	0,993
	55	156,154	169,224	0,0001	4,969	0,994

Le modèle est le plus approprié ($R^2 \geq 0,98$), Gharaghooshi et al. [10] ont trouvé la même évolution. De plus, les capacités adsorbées expérimentales (Q_{eexp}) et calculées (Q_{ecal}) sont presque identiques.

D'après le tableau IV.4, pour la vitesse initiale d'adsorption, h , le Cu(51)X adsorbe rapidement par rapport aux autres matériaux. Cette vitesse est de 3,379 mg g⁻¹min⁻¹ pour Cu(51)X et 0,252 mg g⁻¹min⁻¹ pour et NaX, à 25 °C.

IV.3.3.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le processus d'adsorption d'une solution aqueuse sur des solides poreux passe par différents étapes :

- Transport dans la solution ;
- Diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite ;
- Diffusion dans le liquide retenu dans les pores, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire;
- Adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites.

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

Selon la seconde loi de Fick, Weber et Morris [11] considère que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat (Q_t) varie linéairement avec $t^{1/2}$, selon l'équation :

$$Q_t = K_{id} \cdot t^{1/2} + l \quad (IV.7)$$

Où

K_{id} (mg/g.min^{1/2}): constante de vitesse de diffusion intra-particulaire.

l : renseigne sur l'épaisseur de la couche limite: une grande valeur de l correspond à une couche limite épaisse.

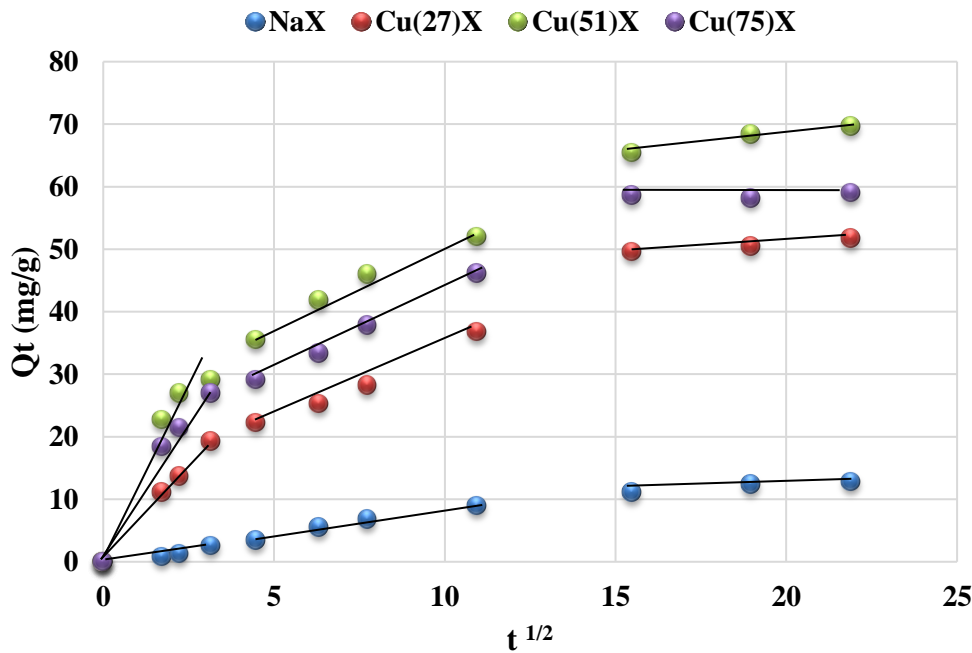


Figure IV.7: Tracé de Q_t en fonction de $t^{1/2}$.

La figure IV.7 montre que les tracés ne sont pas linéaires et mettent en évidence trois tronçons bien distincts : une première partie linéaire, suivie par une incurvation pour atteindre par la suite un plateau. Cette segmentation révélerait l'existence de trois étapes successives d'adsorption.

Le tableau IV.5 groupe les paramètres du modèle de l'adsorption du MBT.

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

Tableau IV.5 : Paramètres cinétiques du modèle de la diffusion intra-particulaire

Zéolithes	T (°C)	Q _{eexp} (mg g ⁻¹)	K _{id} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	l (mg g ⁻¹)	R ²
NaX		11,966	0,688	1,360	0,997
Cu(27)X		49,607	2,682	7,802	0,998
Cu(51)X	25	65,427	2,522	25,755	0,999
Cu(75)X		58,589	2,724	16,414	0,991
	25	65,427	2,522	25,755	0,999
Cu(51)X	40	93,376	3,507	38,084	0,991
	55	156,154	7,125	47,801	0,990

Le tableau IV.5, représente les coefficients de détermination du second tronçon, sont globalement $\geq 0,99$, donc la diffusion intra-particulaire est applicable. Pour l'adsorption du MBT à 25°C, les valeurs de l sont de 1,36 et 25,76 mg g⁻¹ pour NaX et Cu(51)X, respectivement. De plus, pour Cu(51)X, les valeurs de l'épaisseur de la couche limite augmentent avec la température. Les valeurs sont de 25,76 et 47,8 mg g⁻¹ à 25 et 55°C, respectivement. Ces résultats indiquent que la diffusion externe peut également intervenir et que la diffusion intra-particulaire seule n'est pas considérée comme une étape limitante.

IV.3.3.4. Modèle de Boyd

Le modèle de diffusion intra-particulaire de Boyd [12] est actuellement l'un des modèles les plus utilisés pour étudier les mécanismes d'adsorption. Le modèle de Boyd est fréquemment appliqué aux données cinétiques pour analyser quelle est l'étape limitant la vitesse, la diffusion intra-particulaire ou la diffusion en film, mais ce modèle permet également d'établir le coefficient de diffusion intra-particulaire effectif (D_i). Suivant le modèle de Boyd (équation IV.8), les processus de diffusion ont été considérés, à savoir la diffusion de particules et la diffusion de films. L'équation de Boyd est données par :

$$B_t = -0.4977 \cdot \ln\left(1 - \frac{Q_t}{Q_e}\right) \quad (\text{IV.8})$$

D'après ce modèle, si la diffusion intra-particulaire est l'étape de contrôle du taux d'adsorption, alors le tracé de B_t (calculé par l'équation IV.8) en fonction du temps (tracé de

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHIAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

Boyd) produit une ligne droite qui passe par l'origine. Dans ce cas, les coefficients de Boyd peuvent être déterminés, B par la pente de Bt en fonction de t . Si le tracé est non linéaire ou linéaire mais ne passe pas par l'origine, on peut alors conclure que l'étape limitante est la diffusion du film ou la réaction chimique [13].

La figure IV.8 regroupe le tracé de $\beta_t = f(t)$ de tous les échantillons à 25 °C et du meilleur adsorbant à différentes températures. Les figures montrent que les graphiques ne sont pas des lignes droites et ne coupent pas l'origine, ce qui indique que l'élimination du MBT est guidée par la diffusion en film (diffusion externe).

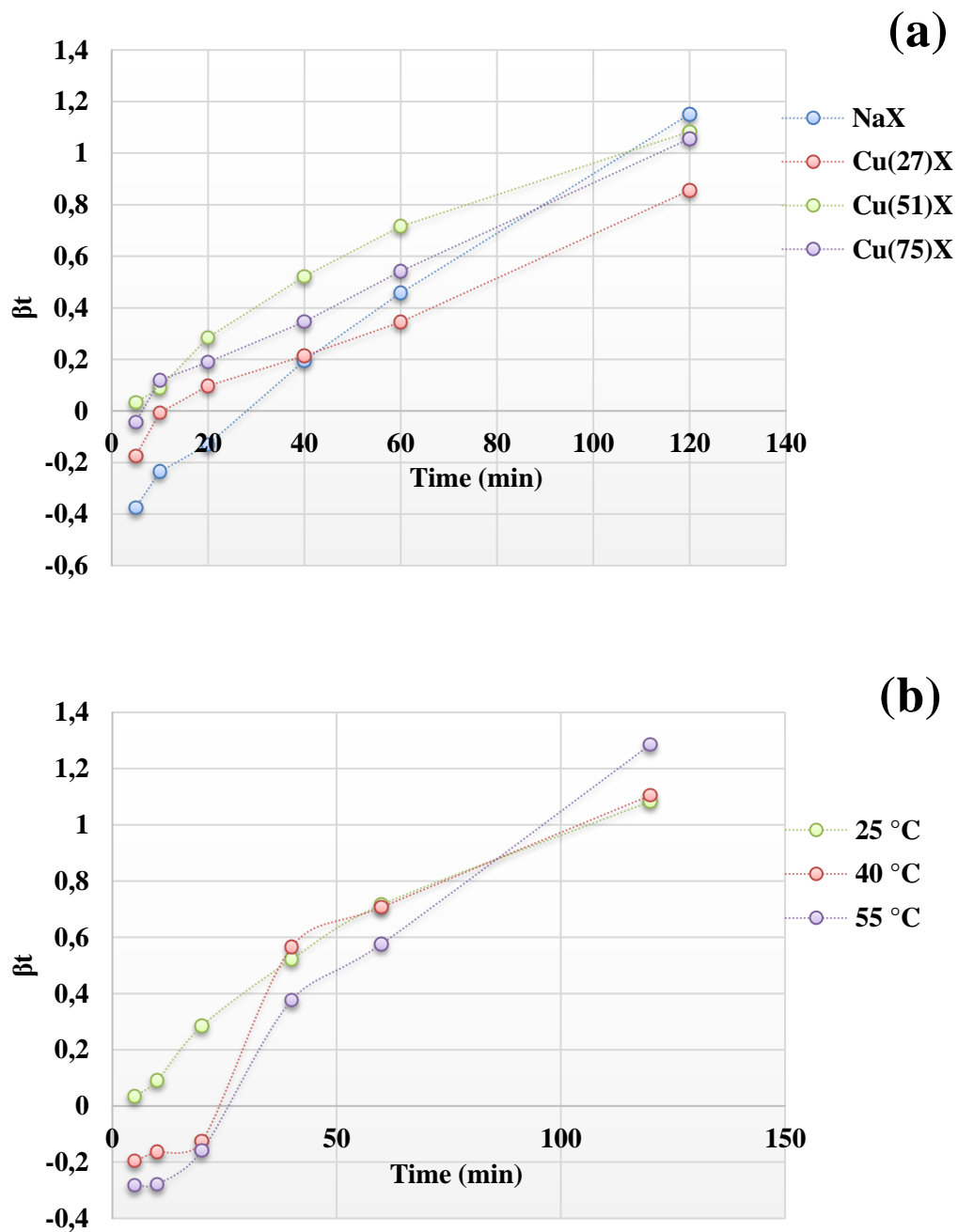


Figure IV.8. Tracé de Boyd pour l'adsorption de MBT par les zéolithes à 25 °C (a) et par Cu(51)X à différentes températures (b).

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

IV.3.3.5. Modèle d'Elovich

Le modèle d'**Elovich** explique principalement l'adsorption chimique sur des matériaux très hétérogènes, mais ne donne aucun mécanisme d'interaction précis [14]. Le modèle est donné par l'équation suivante :

$$q = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (\text{IV.9})$$

avec :

q (mg/g) : quantité adsorbée à l'instant t ;

α (mg/g min): adsorption initiale;

β (g/mg) : constante de désorption, dépend de la surface externe et l'énergie d'activation.

Le modèle d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisé pour modéliser la chimisorption. La vitesse d'adsorption initiale (α) et la constante de désorption (β), respectivement, sont représentées par les paramètres d'Elovich. Ces coefficients ont été déterminés à partir du tracé de Q_t en fonction de $\ln t$.

Tableau IV.6 : Paramètres cinétiques du modèle

Zéolithes	T (°C)	Q_{exp} (mg g ⁻¹)	β (g mg ⁻¹)	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
NaX		11,966	0,323	0,467	1
Cu(27)X		49,607	0,182	15,139	0,984
Cu(51)X	25	65,427	0,108	21,538	0,999
Cu(75)X		58,589	0,129	15,763	0,94
	25	65,427	0,108	21,670	0,999
Cu(51)X	40	93,376	0,081	42,345	0,996
	55	156,154	0,050	121,913	0,908

Les coefficients R² obtenus (Tableau IV.6) affirment l'adéquation de ce modèle, car les valeurs sont supérieures ou égale à 0,99 pour la majorité des échantillons. De manière générale, les valeurs de α augmentent avec la température au détriment de ceux des β . En effet, l'augmentation des vitesses d'adsorption initiale (α) pourrait être attribuée à la diffusivité de la

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

molécule de MBT, alors que l'évolution des β s'expliquerait par la difficulté de désorber les molécules de MBT de la surface de zéolithe.

IV.3.4. Isothermes d'adsorption

Les conditions opératoires des isothermes d'adsorption du MBT sur l'ensemble des matériaux sont groupées dans le tableau IV.7

Tableau IV.7 : Condition opératoires des isothermes d'adsorption de MBT

Temps d'agitation (min)	Concentration du MBT (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH	Température (°C)
240	20	1	8,5	25
	40			
	60			
	80			40
	100			
	160			55
	200			
	250			

La figure IV.9 présente les isothermes d'adsorption de MBT, à 25, 40 et 55 °C, par les zéolithes échangées. Un temps d'équilibre de 240 min a été considéré pour la suite des travaux, suite à l'étude cinétique établie précédemment.

Dans l'intervalle de températures 25-55 °C, les isothermes de MBT montrent une augmentation de la capacité adsorbée avec l'augmentation de la température ; ce résultat indique que le processus est endothermique. Le matériau Cu(51)X adsorbe 74 mg/g à 25 °C et 195 mg/g, à 55 °C.

Pour les solutions diluées, les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al.[15] en quatre classes.

Le cas du NaX les isothermes expérimentales obtenues sont de type L (Langmuir). Ce type d'isotherme est caractérisé par une pente décroissante avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre, à cause de la diminution du nombre de sites vacants. Il n'y pas d'interaction entre les molécules adsorbées, dans ce type d'isotherme d'adsorption.

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHIAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

Pour les zéolithes échangées, les isothermes d'adsorption sont de type H. Cette isotherme indique qu'il y a des forces chimiques entre l'adsorbat et l'adsorbant plutôt qu'une attraction physique. Nos courbes H pourraient être classées comme appartenant au sous-groupe H3 [16]. Les courbes de type H3 représentent des systèmes qui ont terminé la monocouche d'adsorbat. D'après la discussion ci-dessus, il s'agit très probablement d'une monocouche chimisorbée. L'achèvement de cette couche initiale est précédé d'un bref plateau. La montée qui suit indique la formation d'une deuxième couche, sauf qu'elle n'est pas complète et que les forces responsables de sa formation sont moindres que celles responsables de la première.

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

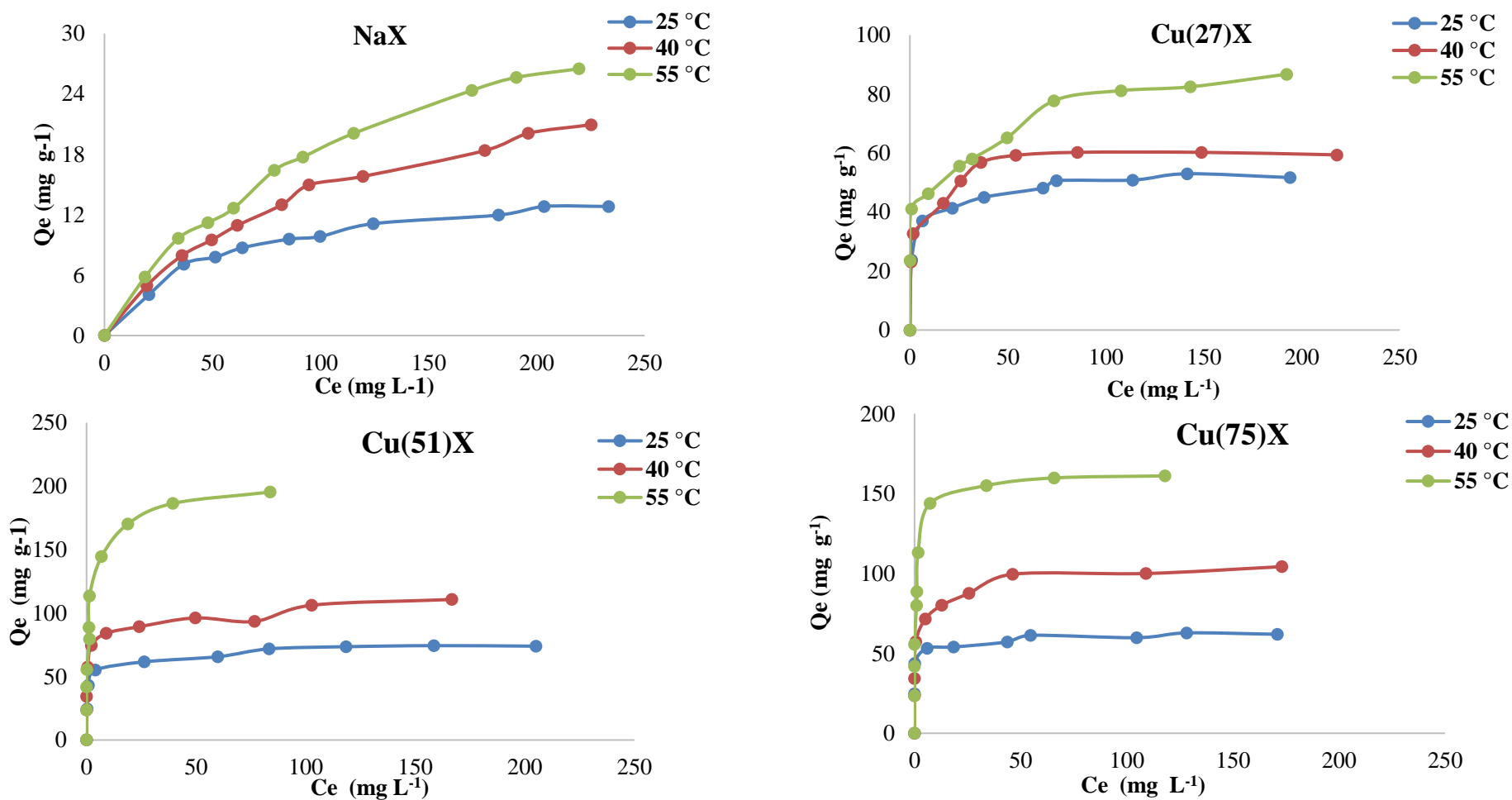


Figure IV.9 : Isothermes d'adsorption de MBT par NaX et Cu(x)X à différentes températures

IV.3.5. Affinité d'adsorption

La Figure. IV.10 illustre l'affinité d'adsorption du MBT à 55°C. La séquence peut être écrite comme suit: $\text{Cu}(51)\text{X} > \text{Cu}(75)\text{X} > \text{Cu}(27)\text{X} > \text{zéolithe de référence}$. La même évolution a été obtenue à 25 et 40 °C. Par exemple, la quantité adsorbée de $\text{Cu}(51)\text{X}$ est 7,4 fois supérieure à celle de la zéolithe non modifiée. $\text{Cu}(51)\text{X}$ a la grande capacité d'adsorption par rapport au $\text{Cu}(27)\text{X}$ car il contient plus de cuivre. Pour $\text{Cu}(75)\text{X}$, malgré le nombre élevé de Cu^{2+} , la capacité d'adsorption est inférieure à $\text{Cu}(51)\text{X}$ car certains cations cuivre sont liés à l'oxygène (particule Cu-O), ceci indique que les sites d'adsorption sont occupés.

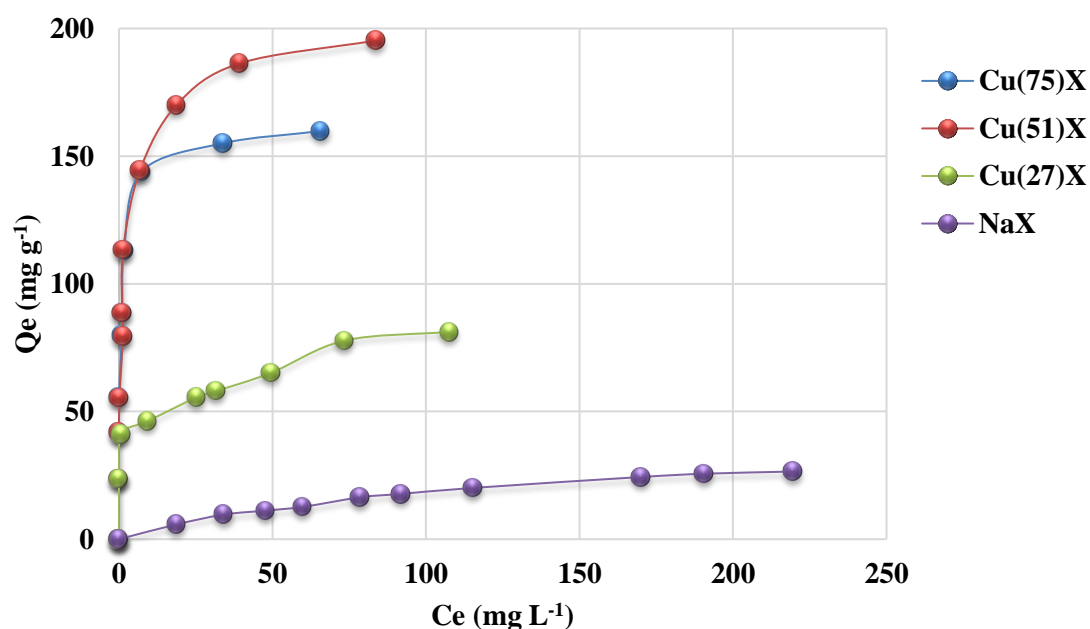


Figure IV.10 : Affinité d'adsorption de MBT par les zéolithes, à 55 °C

IV.3.6. Comparaison avec d'autres adsorbants

La comparaison de la quantité maximale adsorbée du MBT par notre meilleur adsorbant, et des matériaux de nature différente est donnée sur le tableau IV.8.

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

Tableau IV.8 : Comparaison avec d'autres adsorbants

Matériaux	Quantité adsorbée (mg g ⁻¹)	Références
Organo-bentonite	33,6	[7]
Chalcopyrite	1,8	[2]
Activated sludge	0,5	[17]
Charbon actif	40,0	[18]
Bentonite	20,0	[18]
Nanoparticules d'oxyde de cuivre	158,7	[19]
Sols naturels	0,145	[20]
Sols modifiés	0,149	[20]
Zéolithe échangée	195,3	Cette étude

Nous remarquons que la zéolithe échangée par le cuivre a une excellente capacité de rétention du MBT, en comparant avec autres matériaux classés dans le tableau ci-dessus, à l'instar des nanoparticules d'oxyde de cuivre et Charbon actif.

IV.3.7. Description des isothermes

IV.3.7.1. Généralités

L'ajustement des données expérimentales avec différentes équations isothermes représente un aspect important de l'analyse des données. Ces corrélations à l'équilibre avec des équations empiriques ou théoriques sont essentielles pour les simulations pratiques des systèmes d'adsorption. Parmi les modèles utilisés figurent ceux de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Raduchkevich. Nous examinons ces modèles classiques en termes de description des isothermes expérimentales. Il utilise également l'équation de Redlich-Peterson, un modèle mathématique à trois paramètres qui prend en compte les propriétés de surface du matériau. La majorité des modèles sont ajustés par régression non linéaire.

IV.3.7.2. Analyse statistique

Plusieurs paramètres peuvent être utilisées pour valider un modèle. Dans notre étude, plus de coefficient de détermination (R^2) deux autre paramètres ont été utilisé dans l'ajustement non-linéaire.

❖ chi-square réduit (χ^2) [21]:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(Q_{exp} - Q_{cal})^2}{Q_{cal}} \quad (\text{IV.10})$$

❖ Racine de l'erreur quadratique moyenne (RMSE) [22]:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Q_{exp} - Q_{cal})^2}{N}} \quad (\text{IV.11})$$

Avec

Q_{exp} : Capacité adsorbée expérimentale.

Q_{cal} : capacité adsorbée calculée.

N : Nombre de données expérimentales.

IV.3.7.3. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir [23], considère les hypothèses suivantes : une surface librement atteinte, il n'y a pas une interaction mutuelle et énergétiquement équivalents dans les sites localisés, une adsorption monomoléculaire. La formule générale du modèle est la suivante:

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{IV.12})$$

Avec:

Q_e (mg/g) : capacité d'adsorption à l'équilibre.

Q_m (mg/g): capacité d'adsorption à saturation (capacité d'une monocouche).

C_e (mg/L) : Concentration du polluant à l'équilibre.

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

K_L (L/mg) : Constante de Langmuir, varie de la température et des conditions expérimentales.

Les paramètres de l'ajustement non-linéaire du modèle sont regroupés dans le tableau IV.9.

Tableau IV.9 : Paramètres du modèle de Langmuir

Zéolithes	T (°C)	Q_{eexp} (mg g ⁻¹)	Q_{mcal} (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	χ^2	RMSE
NaX	25	12,821	15,824	0,019	0,995	0,132	0,224
	40	20,940	30,302	0,001	0,993	0,091	0,362
	55	26,496	41,541	0,008	0,990	0,100	0,414
Cu(27)X	25	51,709	53,570	0,186	0,998	0,226	1,237
	40	59,402	61,090	0,265	0,999	1,323	1,618
	55	86,752	93,010	0,062	0,996	4,852	2,509
Cu(51)X	25	74,359	75,893	0,204	0,998	0,496	2,133
	40	110,684	113,434	0,130	0,993	1,137	4,797
	55	195,299	198,678	0,498	0,999	21,039	15,625
Cu(75)X	25	61,966	62,901	0,389	0,999	0,196	1,396
	40	104,274	105,806	0,254	0,999	0,288	2,329
	55	159,829	162,247	1,008	1	1,528	4,716

La validation d'un modèle théorique avec des données expérimentales est basée sur le coefficient de détermination, R^2 , ainsi que les valeurs des erreurs calculées.

Les isothermes d'adsorption sont décrites très convenablement par le modèle de Langmuir avec des coefficients de détermination (R^2) supérieures à 0,990 et des erreurs (χ^2 , RMSE) faibles. De plus, il n'y a pas de différence importante entre les quantités d'adsorption théoriques et calculées.

Les caractéristiques du modèle sont encore déterminées par le facteur de séparation, R_L , qui est calculé par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{(1+k_L C_0)} \quad \text{(IV.13)}$$

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

C_0 : concentration initiale du polluant dans la solution. R_L renseigne sur le type d'adsorption.

Pour

- $R_L > 1$: adsorption défavorable
- $R_L = 1$: adsorption linéaire
- $R_L = 0$: adsorption irréversible
- $0 < R_L < 1$: adsorption favorable.

La figure IV.11 donne la variation du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale de l'adsorbat. Quel que soit le matériau, les valeurs de R_L sont inférieures à 1. Ceci indique que l'adsorption de MBT par les zéolithes échangées est un procédé favorable.

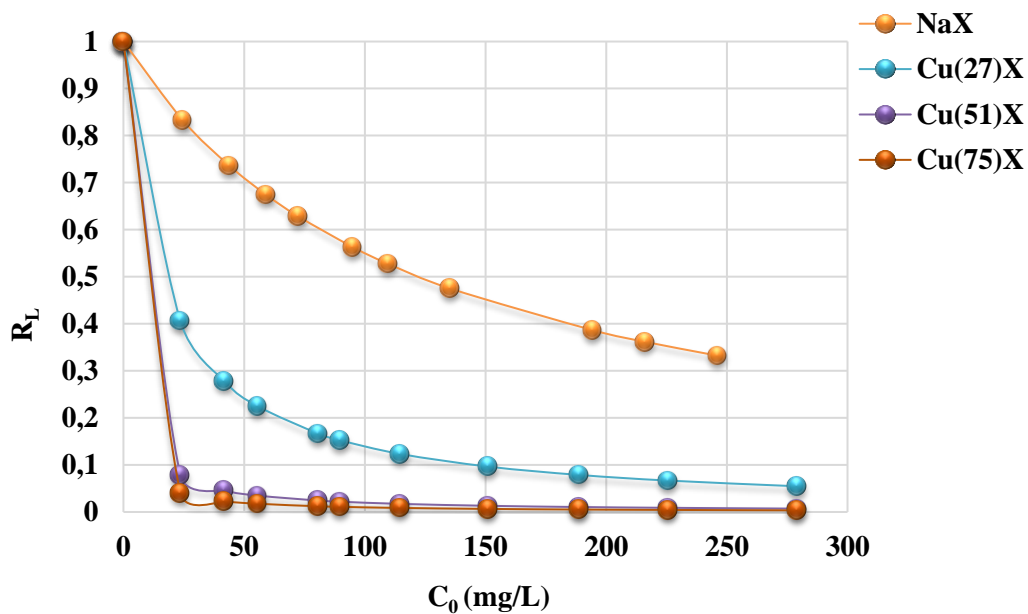


Figure IV.11 : Evolution du facteur R_L en fonction de la concentration de MBT initiale.

IV.3.7.4. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich [24] propose qu'il y a plusieurs sites d'énergie différente, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution d'énergie d'interaction est expliquée par une hétérogénéité des sites. Le modèle de Freundlich n'a pas une limite supérieure, ce qui confirme leur application aux solutions diluées. Bien

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

qu'empirique, le modèle de Freundlich est utilisé pour caractériser les systèmes solution-solide. Il est donné par la formule suivante:

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{IV.14})$$

Avec:

Q_e (mg/g): capacité d'adsorption à l'équilibre.

C_e (mg/L): Concentration du polluant à l'équilibre.

K_F (L/g): Constante dépend de la capacité d'adsorption.

n : Constante dépend de l'intensité d'adsorption

Pour les valeurs de n supérieures à 1 montrent une adsorption favorable, tandis que des valeurs inférieures à 1 indiquent une faible adsorption.

Le tableau IV.10 rassemble les paramètres de l'ajustement non linéaire du modèle de Freundlich.

Tableau IV.10 : Paramètres du modèle de Freundlich

Zéolithes	T (°C)	Q_{mexp} (mg g ⁻¹)	K_F	n	R^2	X^2	RMSE
NaX	25	12,821	1,359	2,340	0,929	0,516	0,607
	40	20,940	0,986	1,737	0,983	0,392	0,792
	55	26,496	1,044	1,627	0,987	0,360	1,008
Cu(27)X	25	51,709	30,171	9,078	0,961	1,391	1,259
	40	59,402	35,243	9,044	0,742	2,343	3,689
	55	86,752	27,638	4,472	0,973	0,727	2,583
Cu(51)X	25	74,359	48,347	12,075	0,950	0,737	1,711
	40	110,684	67,383	10,947	0,866	1,322	3,276
	55	195,299	91,472	5,239	0,895	10,594	12,397
Cu(75)X	25	61,966	47,772	19,119	0,858	0,299	1,373
	40	104,274	61,181	9,189	0,940	0,648	2,947
	55	159,829	93,419	7,497	0,846	9,508	12,766

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHIAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

Le modèle de Freundlich ne décrit pas les isothermes d'adsorption car le coefficient de détermination est, dans beaucoup de cas inférieur à 0,980. Par ailleurs, l'erreur est considérable dans quelques cas (tableau IV.10).

IV.3.7.5. Modèle de DRK (Dubinin-Kaganer-Radushkevick)

Le modèle de DRK [25] est généralement utilisé pour interpréter l'interaction entre la surface du matériau et les molécules de l'adsorbat. L'équation du modèle est donnée par la formule suivante :

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{IV.15})$$

Dont :

q_e (mol/g): capacité d'adsorption.

β (mol²/J²) : constante depend de l'énergie d'adsorption.

q_m (mol/g): capacité d'adsorption théorique à la saturation.

ε (kJ/mol): potentiel Polanyi.

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \left(\frac{1}{c_e} \right) \right) \quad (\text{IV.16})$$

R (8.314 J/mol.K): constante de gaz parfait.

T (K): température adsorbée.

Alors l'énergie E (kJ mol⁻¹):

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (\text{IV.17})$$

La valeur de l'énergie (E) calculée par le modèle DRK aide également à déterminer la nature du procédé d'adsorption, c-à-d soit adsorption physique ou chimique.

Le tableau IV.11 donne les paramètres de linéarisation du modèle de DRK. Les résultats montrent que le modèle ne décrit pas les données expérimentales malgré les valeurs élevées de R², mais les paramètres du modèle tel que q_m ne sont pas significatifs.

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

Tableau IV.11 : Paramètres du modèle DRK

Zéolithes	T (°C)	q _m (mg g ⁻¹)	E (kJ mol ⁻¹)	R ²
NaX	25	8,980	0,093	0,998
	40	10,371	0,106	0,989
	55	12,453	0,114	0,997
Cu(27)X	25	39,134	7,454	0,959
	40	41,846	7,906	0,988
	55	43,948	12,910	0,979
Cu(51)X	25	49,402	9,129	0,926
	40	66,487	12,910	0,910
	55	60,160	22,361	0,951
Cu(75)X	25	53,571	10,000	0,995
	40	58,850	22,361	0,989
	55	60,947	35,355	0,944

IV.3.7.6. Modèle de Redlich-Peterson (R-P)

Le modèle de Redlich-Peterson [26], est appliqué pour les systèmes homogène et hétérogène. Le modèle est donné par la formule suivante:

$$Q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + (a_{RP} C_e^\beta)} \quad \text{(IV.18)}$$

Avec :

Q_e (mg/g): capacité adsorbée à l'équilibre.

C_e (mg/L): Concentration de la solution à l'équilibre.

K_{RP} et a_{RP} : constante du modèle de Redlich-Peterson.

β : Paramètre d'hétérogénéité varie des propriétés de surface du matériau.

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

La détermination des paramètres a_{RP} , K_{RP} , et β par régression non linéaire, nous a permis de déterminer les isothermes d'adsorption théoriques et de les comparer à l'expérience.

Pour le modèle R-P, il décrit également les isothermes, car $R^2 \geq 0,92$, et les valeurs des différentes erreurs déterminées sont faibles par rapport au modèle de Langmuir. Par exemple, les valeurs du χ^2 ne dépassent pas, 6,4, mais pour Langmuir il atteint, 21 (Tableau IV.9). La constante de K_{RP} , évolue de la même manière que la capacité maximale adsorbée, elle augmente avec la température. Le taux d'adsorption est très rapide aux premières concentrations initiales, lorsque le taux d'échange de Cu augmente. Ceci implique que les premières molécules de polluants en contact avec les zéolithes échangées réagissent très rapidement avec le cuivre. L'interaction Cu-polluant est très forte. Le tableau IV.12 donne les paramètres du modèle de R-P.

En outre, certains sites de la structure de la zéolithe sont bloqués par le Cu lorsque la concentration initiale continue à augmenter. La figure IV.12 montre une bonne corrélation entre les isothermes d'adsorption expérimentales et théoriques obtenues par le modèle le plus adéquat.

**CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU
CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES**

Tableau IV.12: Paramètres du modèle du Redlich-Peterson

Zéolithes	T (°C)	K_{RP} (Lg ⁻¹)	β	a_{RP} (mg L ⁻¹) ^{β}	R ²	χ^2	RMSE
NaX	25	0,326	0,955	0,027	0,986	0,130	0,303
	40	4,688	0,492	3,3428	0,986	0,342	0,593
	55	5,288	0,451	3,585	0,988	0,390	0,730
Cu(27)X	25	108,045	0,904	3,329	0,985	0,211	1,073
	40	110,872	0,909	2,857	0,941	1,699	3,118
	55	141,061	0,825	4,000	0,903	1,813	4,091
Cu(51)X	25	254,063	0,931	4,904	0,988	0,460	1,741
	40	270,787	0,922	3,691	0,922	3,469	5,103
	55	1082,020	0,824	10,779	0,945	6,415	9,610
Cu(75)X	25	451,00	0,974	8,426	0,933	0,471	1,979
	40	698,00	0,915	10,374	0,953	0,862	3,234
	55	2100,00	1,015	1,021	0,944	0,708	3,556

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

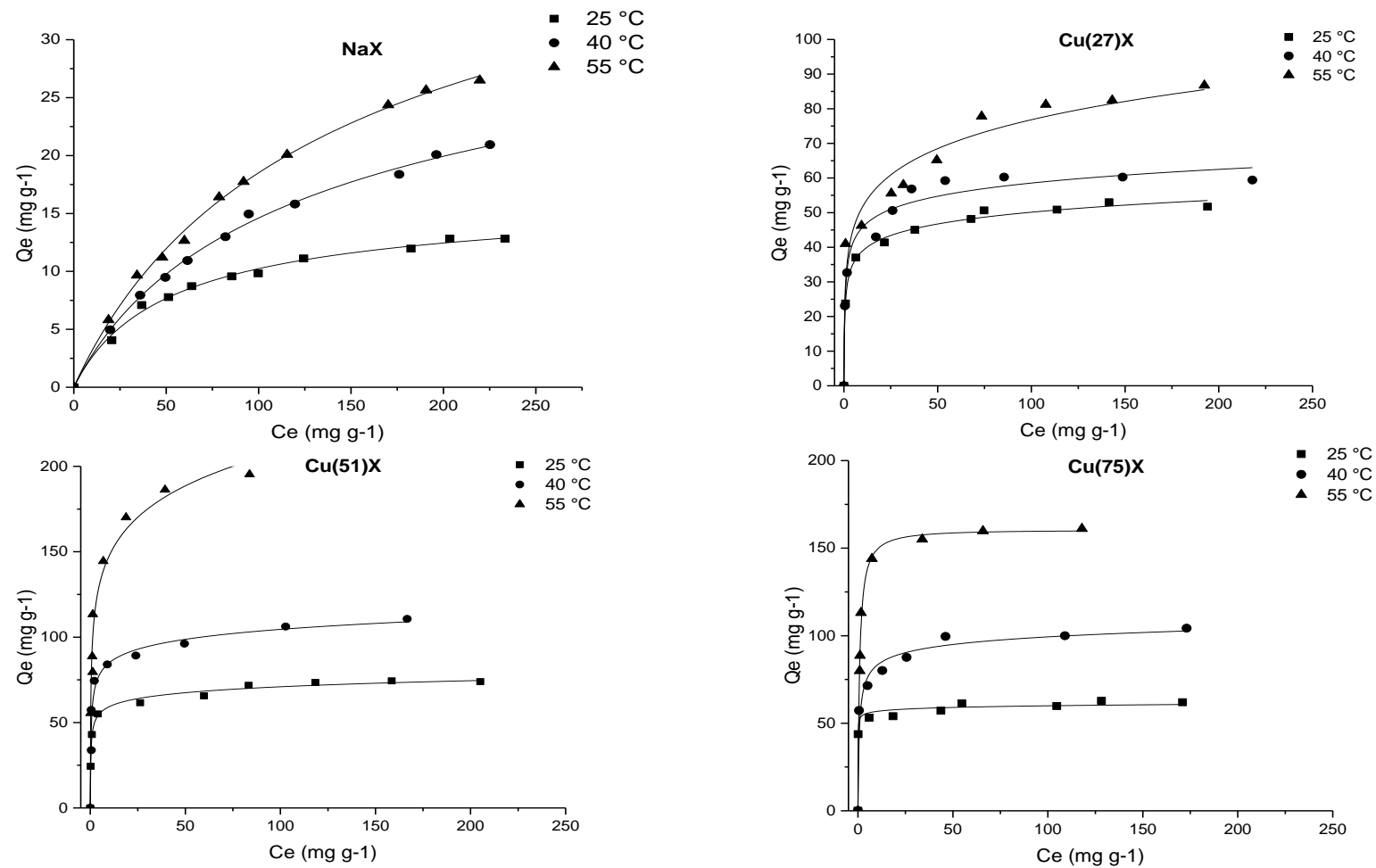


Figure IV.12. : Isothermes de MBT expérimentales (\blacktriangle \blacksquare \bullet) et théoriques d'après le modèle de R-P (\curvearrowright) pour les zéolithes

IV.3.8. Grandeurs thermodynamiques

Les grandeurs thermodynamiques, permet d'indiquer le changement de l'enthalpie, ΔH , de l'entropie, ΔS , et de l'énergie libre de Gibbs, ΔG , ainsi que permettent de prévoir la spontanéité d'un processus. En générale, le processus d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique [27] soit endothermique ($\Delta H > 0$) ou exothermique ($\Delta H < 0$). La chaleur ΔH est le principal critère qui nous permet de distinguer entre la chimisorption et la physisorption.

A partir de l'équation de Van't Hoff [28] on peut déterminer les grandeurs thermodynamiques:

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (\text{IV.19})$$

Où

K_d : constante de distribution.

ΔH° (Joule/mole): Enthalpie.

ΔS° (Joule/mole.K): Entropie.

T(K): Température absolue.

R (8,314 Joule/mole.K) : Constante des gaz parfaits.

Le constante de distribution représente le rapport entre la capacité adsorbée à l'équilibre et la concentration du l'adsorbat dans la solution, soit:

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (\text{IV.20})$$

En traçant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température, qui doit être une droite. L'enthalpie standard, ΔH , est déterminée par la pente et l'entropie standard, ΔS , est déduite de l'ordonnée à l'origine.

L'équation ci-dessous donne l'énergie libre de Gibbs [29], ΔG° (kJ mole⁻¹):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{IV.21})$$

A partir des tracés, on peut accéder aux grandeurs thermodynamiques. Le tableau IV.13 regroupe ces valeurs.

**CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU
CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES**

Tableau IV.13 : Grandeurs thermodynamiques de l'adsorption de MBT

Zeolithes	ΔH (kJ mole ⁻¹)	ΔS (kJ mole ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (kJ mole ⁻¹)			R^2
			25 °C	40 °C	55 °C	
NaX	10,259	0,078	-12,993	-14,164	-15,335	0,965
Cu(27)X	57,416	0,265	-21,544	-25,518	-29,493	0,996
Cu(51)X	204,590	0,774	-26,282	-37,903	-49,524	0,989
Cu(75)X	262,124	0,989	-32,559	-47,392	-62,225	1

Les valeurs de ΔH sont positives, indiquant que le procédé d'adsorption du MBT est endothermique. Le système adsorbant-adsorbat est beaucoup plus désordonné car $\Delta S_0 > 0$. Les valeurs d'énergie libre sont négatives pour tous les échantillons. Avec l'augmentation de la température les valeurs de ΔG diminuent, pour l'ensemble des échantillons. Cela indique que le processus devient spontané avec l'élévation du température. A titre d'exemple, pour Cu(75)X, la valeur de ΔG passe de -32.559 à -62.225 kJ mole⁻¹ à 25 et 55 °C respectivement. Pour la physisorption, ΔG varie de -20 à 0 kJ mole⁻¹, et pour la chimisorption, elle se situe dans la gamme (-400 à -80 kJ mole⁻¹) [30]. Nos résultats confirment que la chimisorption est très probable. De plus, la quantité d'adsorbée augmente avec l'élévation du température. Les mêmes résultats ont été trouvés par Qu et al. [2].

IV.3.9. Analyse par FTIR après adsorption du MBT

Les spectres FTIR de Cu(51)X, MBT et Cu(51)X chargé en MBT sont présentés dans la Figure IV.13. Le spectre MBT est donné dans la figure IV.13-MBT. Les bandes caractéristiques de C-H apparaissent à 2818, 2884 et 2957 cm⁻¹ et la bande à 2497 cm⁻¹ est due aux vibrations de S – H [31]. La bande de vibration du C=N est à 1577 cm⁻¹ et la bandes à 1482 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations C=C du cycle aromatique [32]. Les bandes caractéristiques d'adsorption de C-H hors du plan apparaissent à 839 cm⁻¹ et la bande à 740 cm⁻¹ est attribuée à la déformation de C-H de cycle [33]. De plus, les bandes de 655 et 579 cm⁻¹ sont attribuées à la vibration du cycle benzénique . A partir du spectre du MBT, on peut voir qu'il n'y a pas de bande N-H près de 3400 cm⁻¹ [34]. Par conséquent, dans cette étude, la forme thiol est plus stable que la forme thione.

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

Après l'adsorption du MBT sur la zéolithe échangée (Figure IV.13- Cu(51)X, une nouvelle bande à 1406 cm^{-1} est observée. Cette bande peut être due à l'interaction Cu-S et à la formation de CuMBT. Une bande similaire à 1355 cm^{-1} a été trouvée par Zhang et al. [35]. De plus, la diminution de la bande résultante de l'allongement symétrique dû à la présence de double-six anneaux (D6R), ceci peut être expliqué par le fait que la molécule du MBT à traverser la fenêtre hexagonale (D6R) pour pénétrer dans la supercage, cette cage à un diamètre de $12,5\text{-}13\text{ \AA}$ et de 850 \AA^3 de volume, ce qui permet l'accès des molécules de MBT.

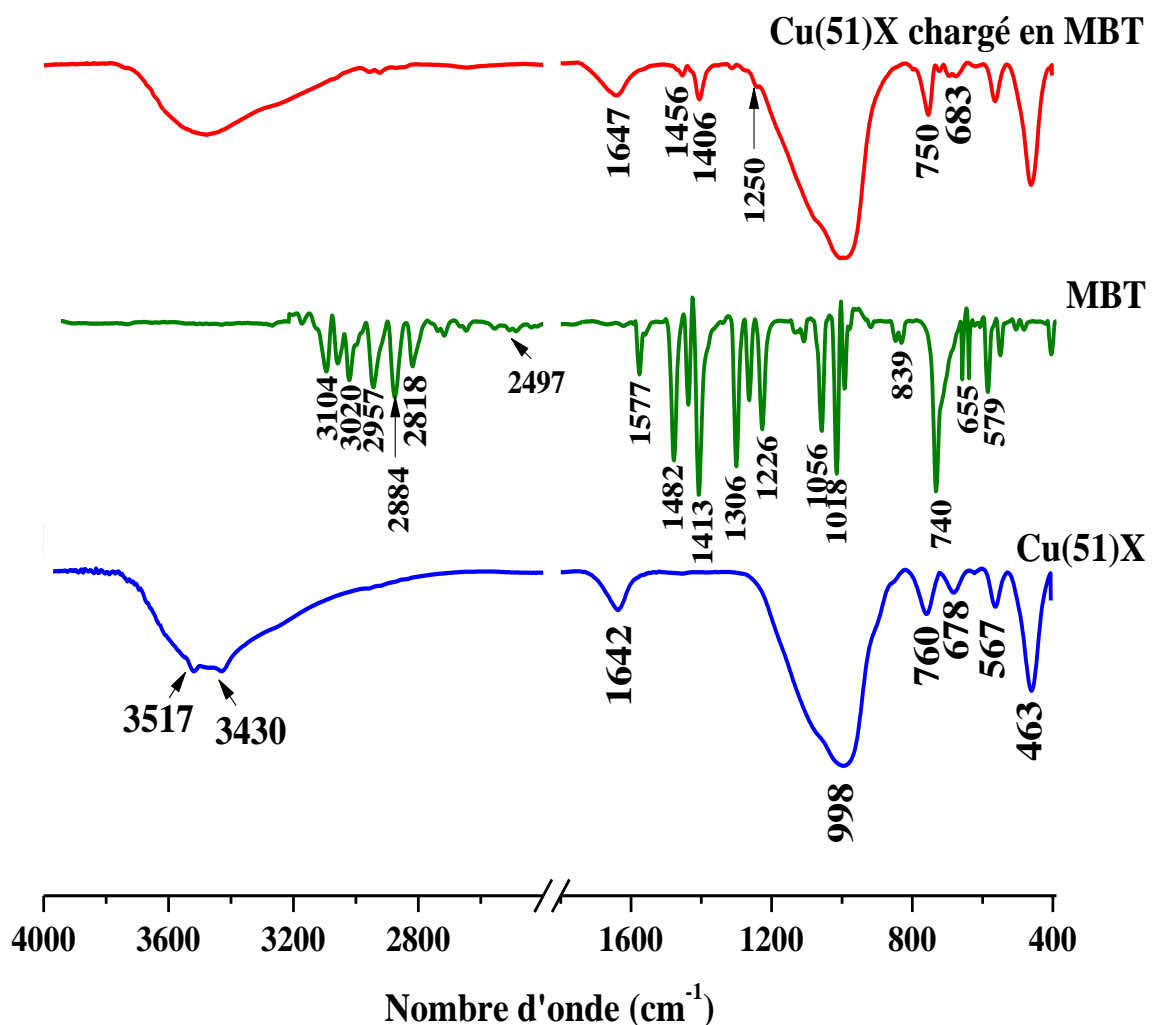


Figure IV.13 : Spectres FTIR de Cu(51)X, MBT et du Cu(51)X chargé en MBT.

IV.3.10. Analyse structurale par DRX après adsorption du MBT

Les analyses aux rayons X de Cu(51)X et de Cu(51)X chargé en MBT sont regroupées dans la Figure IV.14. L'analyse a été effectuée pour contrôler la migration des cations de la structure de la zéolithe, c'est-à-dire la participation des ions Cu^{2+} au processus d'adsorption. Ces cations attirent les atomes de soufre de la molécule de MBT. Cette participation est caractérisée par une diminution significative de l'intensité des pics [24]. De plus, l'apparition d'un nouveau pic à $6,76, 7,63,$ et $16,27^\circ$ confirme l'implication du MBT à la surface de la zéolithe.

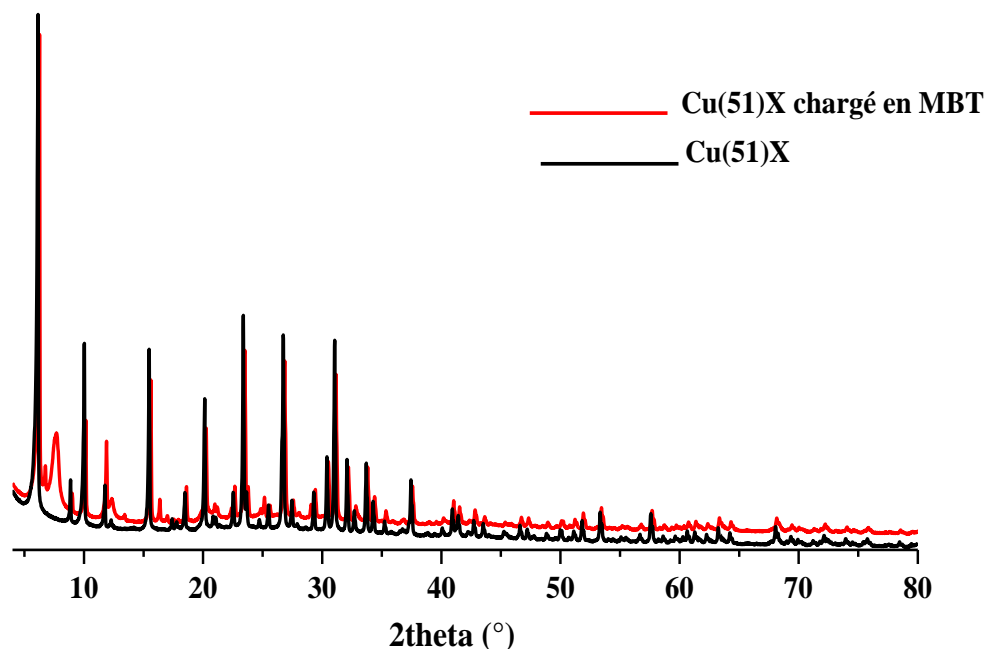


Figure IV.14: Schéma DRX du Cu(51)X et du Cu(51)X chargé en MBT

IV.3.11. Mécanisme proposé pour la rétention du MBT

L'adsorption du MBT dans la zéolithe échangée a été réalisée à $\text{pH}=8,5$. A cet pH , le MBT est sous la forme anionique thiol. Le type d'interaction entre la molécule de MBT adsorbée sur la surface de la zéolithe est étudié par analyse FTIR et XRD après adsorption. L'analyse XRD montre que la participation atomique du matériau est reflétée par la diminution significative de l'intensité de tous les pics. De plus, l'apparition d'un nouveau pic à $6,76, 7,63,$ and $16,27^\circ$ confirme l'implication du MBT à la surface du Cu(51)X.

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

De plus, l'analyse FTIR montre que la diminution de la bande résultante de l'allongement symétrique d'axe à la présence de double-six anneaux (D6R), et que la molécule du MBT à traverser la fenêtre hexagonale (D6R) pour pénétrer dans la supercage.

De plus, La nouvelle bande observée à 1406 cm^{-1} qui est due à l'interaction Cu-S et à la formation du ligand Cu-MBT donc la molécule de mercaptobenzothiazole est liée aux atomes de cuivre introduites dans la zéolithe via l'atome de soufre. Une similaire bande a été observée par Hope et al. [36]. Cette interaction plus forte indique probablement la présence d'une liaison chimique [37]. Ce résultat est en accord avec l'étude cinétique (modèle de Boyd et Elovich) et les résultats de la thermodynamique confirme le processus chimique d'adsorption. De plus, Qu et al. [2] ont observé une nouvelle bande à 1462 cm^{-1} qui est due à la formation du complexe HATT-cuivre.

Le mécanisme proposé à partir des résultats trouvés est représenté dans la Figure IV.15, en utilisant la structure de la zéolithe échangée affinée (Cu(51)X).

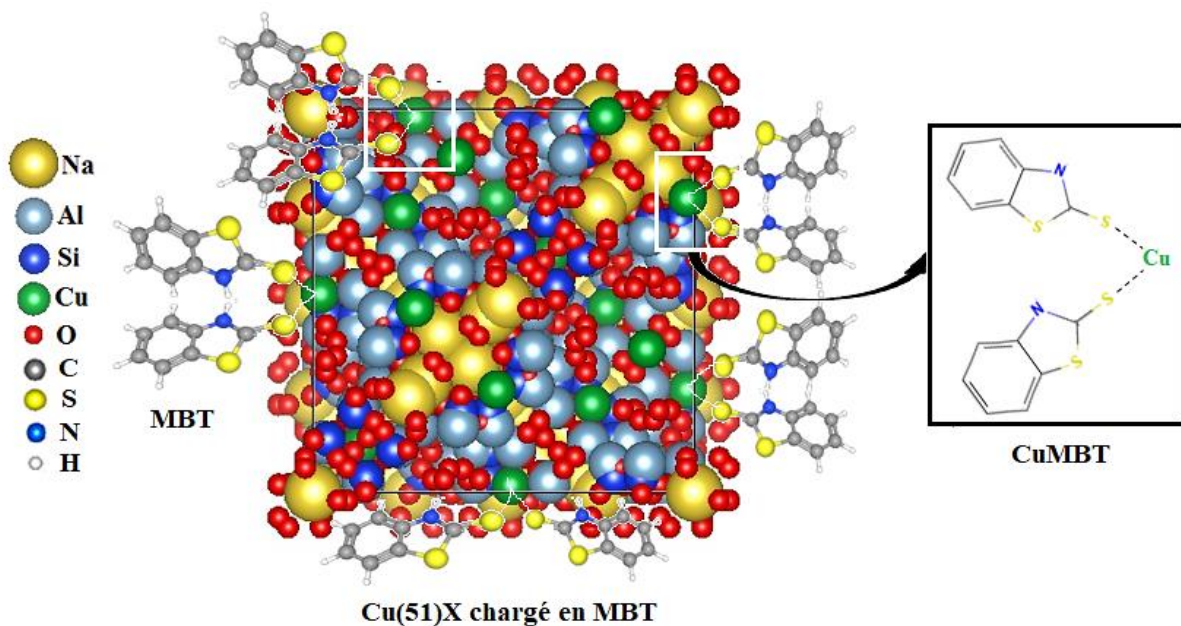


Figure IV.15 : Mécanisme d'adsorption de MBT sur la zéolithe échangée.

IV.4. ADSORPTION DU CHROME HEXAVALENT

L'adsorption du Cr(VI) sur les trois matériaux zéolithiques (NaX, Cu(51)X, Cu(75)X), a été étudiée par l'optimisation de quelques paramètres (pH du solution, temps de contact,

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

concentration de l'adsorbat et température), étude cinétique, isothermes d'adsorption et le mécanisme d'adsorption.

VI.4.1. Méthode d'analyse

Dans une solution légèrement acide, le chrome hexavalent réagit avec le diphénylcarbazine pour donner une couleur rouge-violet qui peut être déterminée par spectrométrie d'absorption. 0,2 g de 1-5 diphénylcarbazine chimiquement pur avec 100 ml d'alcool éthylique à 95° et 400 ml de solution d'acide sulfurique (10%) [38]. La couleur rouge-violet générée après 5-10 minutes a été mesurée par un spectrophotomètre UV-Vis Shimadzu 1240.

IV.4.2. Balayage

Un balayage de longueur d'onde est effectué entre 400 et 800 nm, au préalable, afin de déterminer les bandes caractéristiques relatives au chrome hexavalent. Le spectre obtenu est représenté sur la figure IV.16.

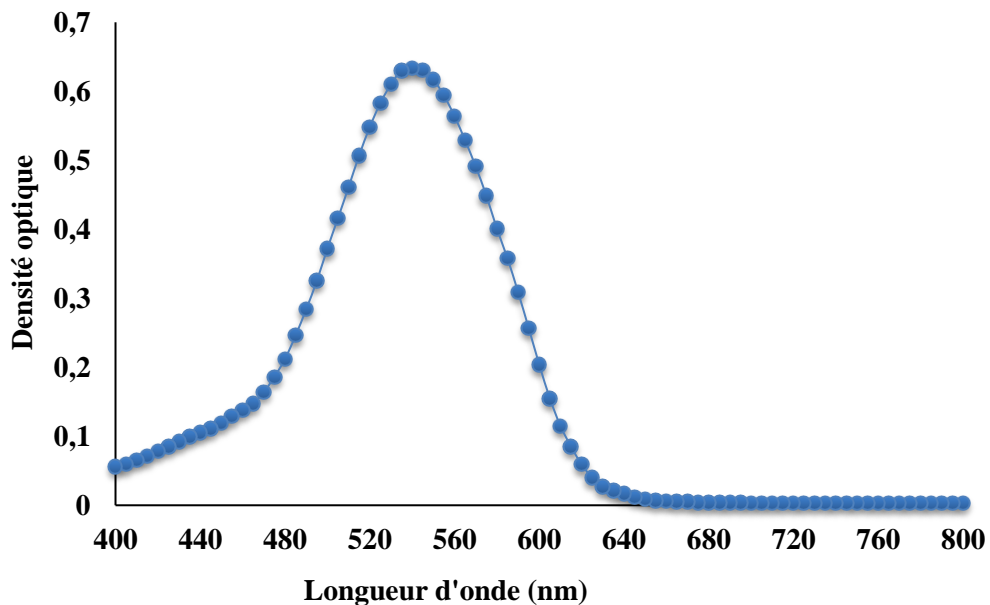


Figure IV.16: Spectre d'absorption de Cr(VI)

L'analyse par spectrophotométrie UV-Visible a révélé l'existence d'une bande d'absorption à 541 nm, caractéristiques de Chrome hexavalent.

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

IV.4.3. Effet de pH

Afin d'étudier l'effet du pH sur l'adsorption du Cr(VI) par les matériaux zéolithiques, des tests d'adsorption ont été réalisés dans une gamme de pH comprise entre 4 et 10. Le tableau IV.14 regroupe Les condition opératoires.

Tableau IV.14: Conditions opératoires du l'effet de pH

Temps de Contact (min)	Concentration du Cr(VI) (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
240	160	1	4	25
			6	
			8	
			10	

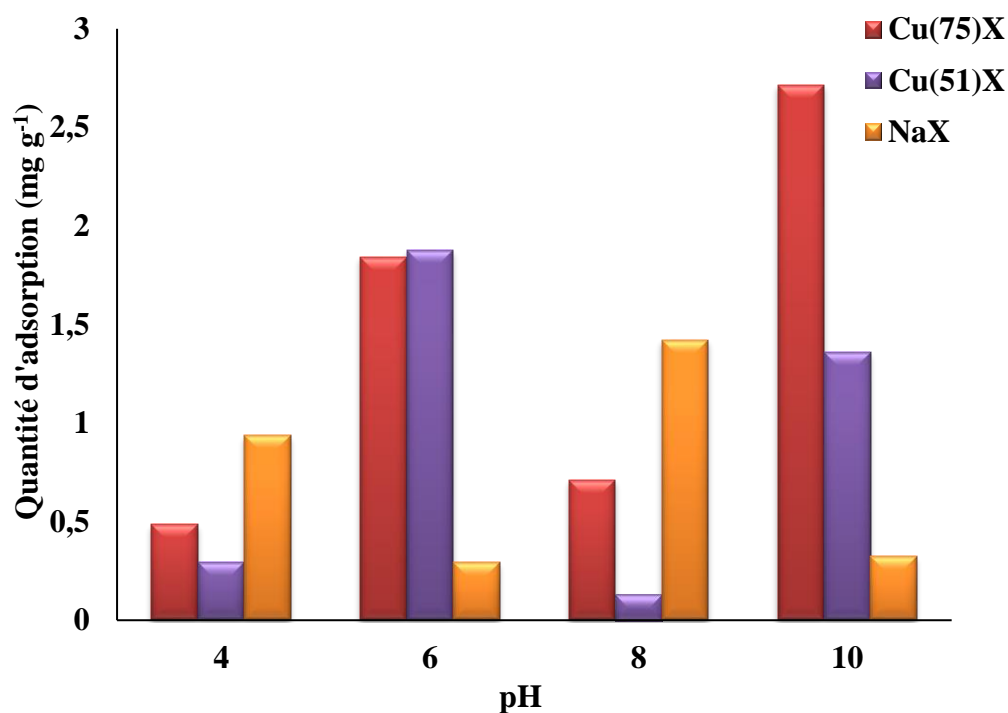


Figure IV.17: Evolution de la quantité du chrome hexavalent adsorbée par NaX et les zéolithes échangées en fonction du pH.

La figure IV.17 illustre l'adsorption de Cr⁶⁺ par les zéolithes à différentes valeurs de pH. La capacité d'élimination du Cr(VI) est meilleure à pH=10. Par exemple, pour Cu(75)X elle est de

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

0,48 et 2,72 mg g⁻¹, à pH 4 et 10 respectivement. L'adsorption du Cr(VI) dépend du pH en raison de changements dans la spéciation du métal en solution et de la nature de la surface. De manière générale, le Cr(VI) peut se trouver sous diverses formes, notamment H₂CrO₄, HCrO₄⁻, CrO₄²⁻ et Cr₂O₇²⁻ dans la solution en fonction du pH[39] (Figure IV.18). Pour un pH entre 7 à 10, le Cr(VI) peut être adsorbé sous forme de CrO₄²⁻ à la surface de la zéolithe à travers le Cu²⁺ par interaction électrostatique. Pour un pH varie de 4 à 6, l'adsorption du Cr(VI) est inhibée par la compétition entre les ions Cr₂O₇²⁻, HCrO₄⁻ et H⁺, ce qui entraîne une diminution de la quantité adsorbée.

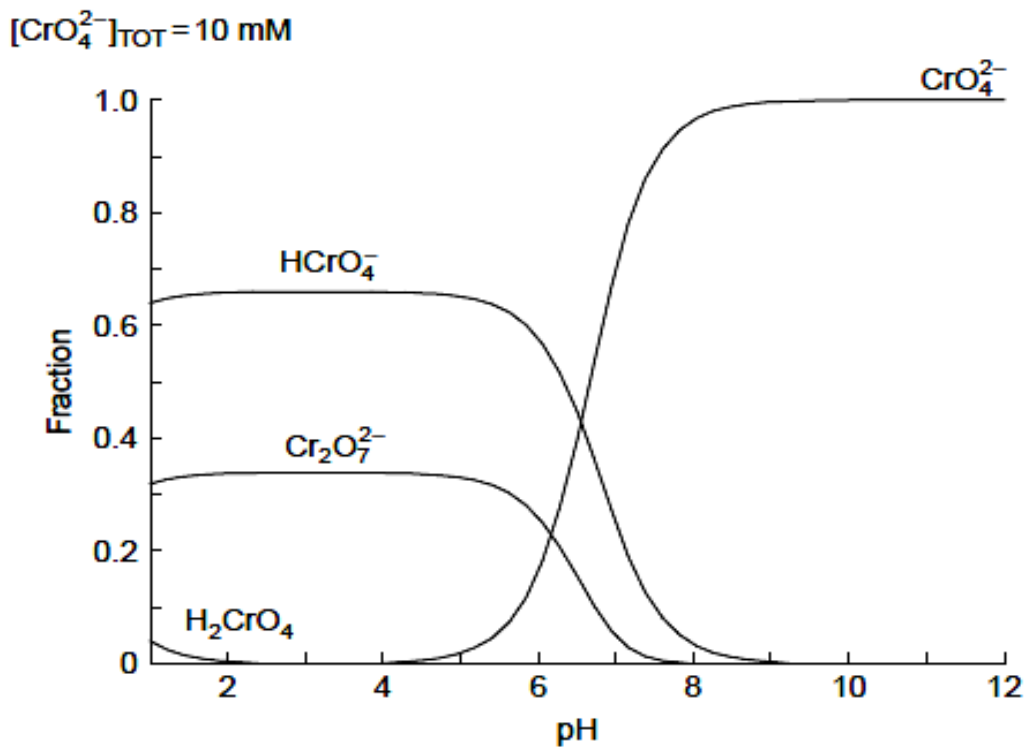


Figure IV. 18: Diagramme des différentes formes de Cr(VI) en fonction du pH [40]

IV.4.4. Etude cinétique

Les tests d'adsorption du chrome hexavalent par le NaX et Cu(x)X ont été effectués dans une plage de temps comprise entre 3 min et 360 min dans des conditions optimales (tableau IV.15) afin de déterminer le temps d'équilibre.

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

Tableau IV.15 : Conditions opératoires de l'étude cinétique du chrome hexavalent.

Temps de Contact (min)	Concentration du Cr(VI) (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
1	10 20 40	1	10	25 40 55
3				
5				
10				
20				
40				
60				
120				
240				
360				

La quantité adsorbée de différents matériaux à différents temps à 25 °C est donnée dans la figure 19-a. La quantité adsorbée est très rapide pendant les 10 premières minutes, au-delà la capacité d'adsorption augmente, après les quantités adsorbées deviennent constantes, et l'équilibre est atteint après 120 min. L'augmentation du temps de contact avec une augmentation graduelle de la quantité adsorbée a été observée par Kamel et al.[41]. L'impact de la température sur l'étude cinétique est montré dans la Figure 19-b. Il est observé que l'augmentation de la température diminue la quantité d'adsorbée. Elle est de 2,6 mg g⁻¹ à 25 °C et de 1,1 mg g⁻¹ à 55 °C. L'effet des concentrations de Cr(VI) sur la cinétique est donné dans la Figure 19-c. Le résultat indique que la capacité d'adsorption augmente avec la concentration de l'adsorbat.

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

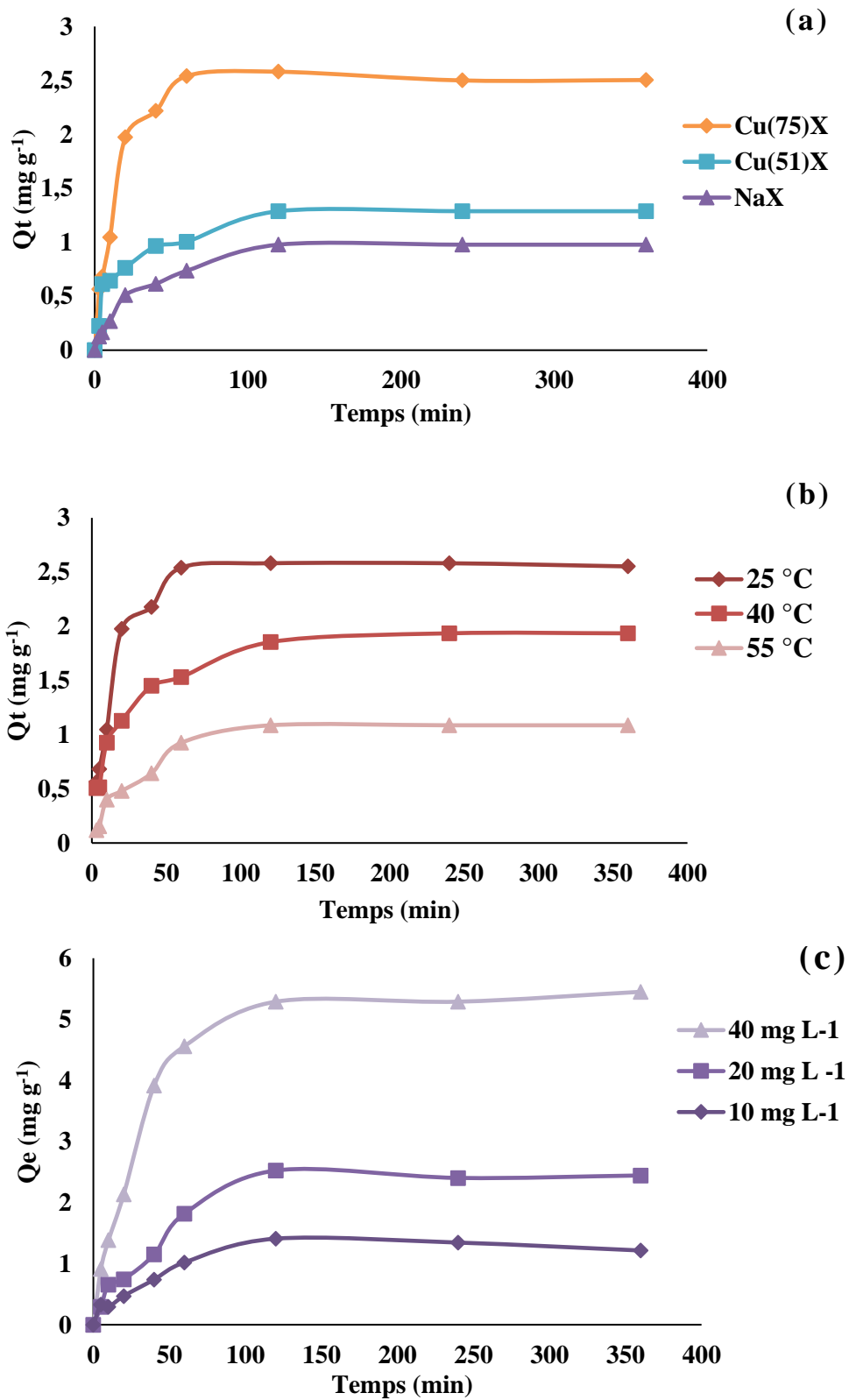


Figure IV.19: Evolution de la quantité du Cr(VI) adsorbée en fonction du temps par les zéolithes échangées (a), à différentes température (b) et concentration (c), par le Cu(75)X.

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

IV.4.4.1. Modélisation des données cinétiques

L'étude cinétique des matériaux zéolithiques est effectuée en ajustant plusieurs modèles d'adsorption afin de spécifier la nature du mécanisme d'adsorption. Les paramètres des modèles cinétiques utilisés sont regroupés dans le tableau IV.16.

Le modèle Pseudo-premier ordre n'est pas adéquat, puisque les coefficients de détermination R^2 sont inférieurs à 0.97 pour la plupart des échantillons. De plus, les quantités adsorbées théoriques et expérimentales varient de manière significative (Tableau IV.16-a).

Le modèle de pseudo-second ordre est le plus approprié avec $R^2 > 0.99$ et les quantités adsorbées estimées ($Q_{e_{cal}}$) et expérimentales ($Q_{e_{exp}}$) sont identiques (Tableau IV.16-a). Ghorbani et al. [42] ont trouvé la même évolution. La vitesse initiale, h , augmente avec le taux d'échange elle est de 0,314 et 0,044 $mg\ g^{-1}\ min^{-1}$ pour Cu(75)X et NaX, respectivement. Mais lorsque la température augmente de 25 à 55 °C, la vitesse diminue, cette évolution a été observée pour Cu(75)X. La vitesse h est meilleure pour une concentration de 20 $mg\ L^{-1}$, ceci indique que la vitesse initiale, h , est influencée par l'augmentation de la concentration.

Le modèle cinétique de diffusion intra-particulaire a été utilisé pour étudier le mécanisme d'adsorption car le pseudo-premier ordre et le pseudo second ordre ne permettent pas de détecter le mécanisme de diffusion. Après avoir tracé les courbes expérimentales du modèle, les valeurs R^2 mesurées sont supérieures ou égales à 0,92 (Tableau IV.16-b), ce qui indique que la diffusion intra-particulaire est adéquate. Les valeurs de la constante l pour l'adsorption du Cr(VI) sont différentes de zéro, ceci indique que la diffusion externe peut être impliquée, et que la diffusion intra-particulaire seule n'est pas une étape limitée, selon les résultats [43].

Les coefficients R^2 obtenus (Tableau IV.16-b) affirment que le modèle d'Elovich n'est pas adéquat, car les valeurs sont inférieures à 0,93 pour l'ensemble des échantillons.

Le modèle de Boyd peut aider à distinguer entre la distribution du film et la diffusion intra-particulaire. Le processus sera déterminé par le mécanisme de diffusion intra-particulaire si le tracé de Boyd est une ligne linéaire passant par l'origine. La figure IV.20 montre que les graphiques ne sont pas une ligne droite et ne coupent pas l'origine, ce qui indique que la diffusion du film contribue à la cinétique d'élimination du Cr (VI).

**CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHIAZOLE ET DU
CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES**

Tableau IV.16-a: Paramètres des modèles cinétiques de l'adsorption du Cr(VI) par les zéolithes.

Zéolithes	T (°C)	C (mg L ⁻¹)	Q _{eexp} (mg g ⁻¹)	Modèle du pseudo-premier ordre			Modèle du pseudo-second ordre			
				Q _{ecal} (mg g ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	Q _{ecal} (mg g ⁻¹)	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
NaX			0,978	0,893	0,021	0,968	1,060	0,039	0,044	0,997
Cu(51)X	25	20	1,288	0,953	0,023	0,857	1,342	0,059	0,107	0,998
Cu(75)X			2,581	2,667	0,064	0,961	2,591	0,047	0,314	0,998
	25		2,581	2,667	0,064	0,961	2,591	0,047	0,314	0,998
Cu(75)X	40	20	1,854	1,462	0,028	0,935	2,020	0,036	0,148	0,999
	55		1,086	1,062	0,028	0,951	1,183	0,034	0,047	0,995
		10	1,409	1,343	0,018	0,971	1,366	0,031	0,058	0,981
Cu(75)X	25	20	2,581	2,667	0,064	0,961	2,591	0,047	0,314	0,998
		40	5,288	5,420	0,032	0,993	5,917	0,007	0,233	0,996

**CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHIAZOLE ET DU
CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES**

Tableau IV.16-b: Paramètres des modèles cinétiques de l'adsorption du Cr(VI) par les zéolithes

Zéolithes	T (°C)	C (mg L ⁻¹)	Q _{eexp} (mg g ⁻¹)	Modèle de diffusion intraparticulaire			Modèle d'Elovich		
				K _{id} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	I (mg g ⁻¹)	R ²	β (g mg ⁻¹)	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
NaX			0,978	0,068	0,198	0,985	4,899	0,108	0,949
Cu(51)X	25	20	1,288	0,075	0,442	0,917	4,708	0,417	0,791
Cu(75)X			2,581	0,170	0,189	0,975	1,891	0,571	0,814
	25		2,581	0,170	0,189	0,975	2,112	0,685	0,872
Cu(75)X	40	20	1,854	0,125	0,590	0,935	2,993	0,481	0,971
	55		1,086	0,055	0,246	0,936	4,340	0,118	0,951
		10	1,409	0,100	0,025	0,916	3,549	0,123	0,867
Cu(75)X	25	20	2,581	0,170	0,189	0,975	1,741	0,167	0,918
		40	5,288	0,284	2,212	0,996	0,838	0,523	0,927

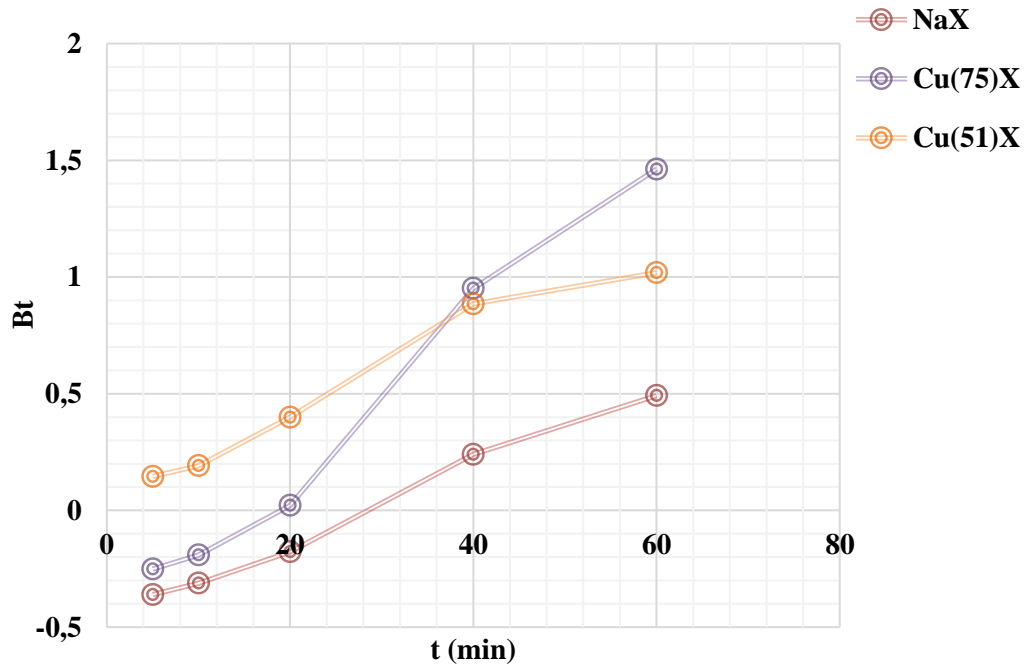


Figure IV.20: Tracé du modèle de Boyd pour l'adsorption du chrome hexavalent par les zéolithes à 25°C.

IV.4.5. Isothermes d'adsorption

Dans le cas où les deux phases sont en équilibre, l'isotherme d'adsorption analyse le lien entre les concentrations d'ions métalliques dans la solution et la quantité d'ions métalliques adsorbés sur la phase solide. Il faut également noter que l'isotherme de sorption a été étudiée en utilisant le mode en batch. Les conditions opératoires des isothermes d'adsorption du Chrome hexavalent sur les différents matériaux sont groupées dans le tableau IV.17

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

Tableau IV.17 : Condition opératoires des isothermes d'adsorption du Cr(VI).

Temps de contact (min)	Concentration du Cr(VI) (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
120	5	1	10	25
	10			
	20			
	30			
	40			55
	50			
	60			
	80			

La figure IV.21 montre les isothermes d'adsorption de NaX et Cu(x)X à 25, 40 et 55 °C. Selon la classification de Gile et al. [15], les isothermes d'adsorption des zéolithes sont de type L. La forme initiale de la courbe en L montre que le polluant a une grande affinité pour la surface, tandis que la pente diminue régulièrement avec l'augmentation de la concentration. Pour l'ensemble des échantillons, la quantité adsorbée diminue lorsque la température augmente, de même que la mobilité moléculaire, ce qui réduit le temps de contact entre les sites de liaison du solide et le polluant [44]. Le Cu(75)X adsorbe 9,3 mg g⁻¹ et 5 mg g⁻¹ à 25 °C et 55 °C respectivement. Les résultats sont confirmés par l'étude cinétique du Cu(75)X à différentes températures.

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHIAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

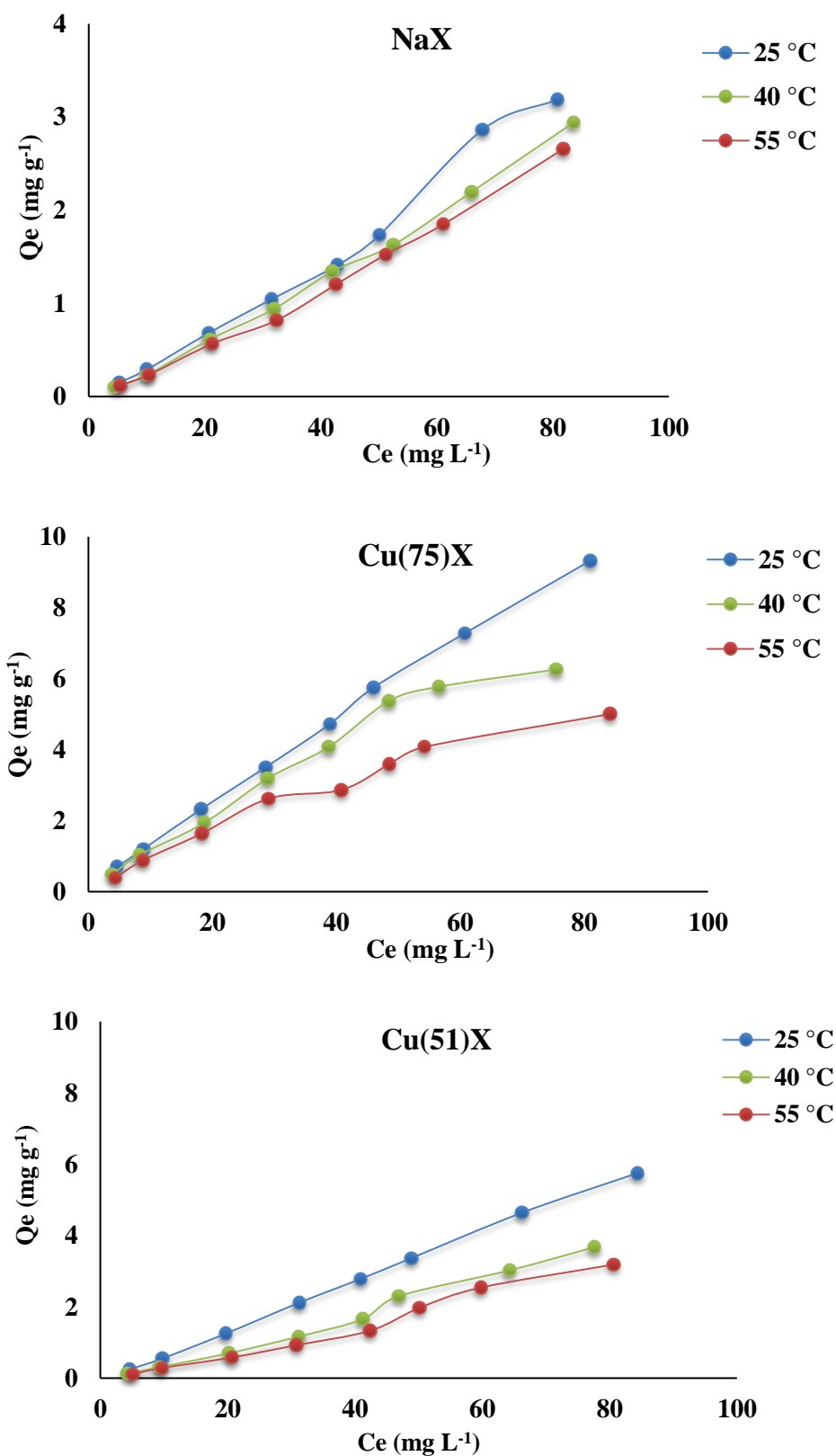


Figure IV.21: Isothermes d'adsorption du Cr(VI) par NaX, Cu(51)X et Cu(75)X à 25, 40, et 55°C.

IV.4.6. Affinité d'adsorption

L'affinité d'adsorption du chrome à 25 °C est illustrée dans la figure IV.22. La séquence peut être écrite comme suit: $\text{Cu}(75)\text{X} > \text{Cu}(51)\text{X} > \text{NaX}$. La même évolution a été obtenue à 40 et 55 °C. La capacité d'adsorption de $\text{Cu}(75)\text{X}$ est de 2,1 fois supérieure à celle de la zéolithe X. Cette capacité est due au fait que ce matériau contient un grand nombre de cations de cuivre. De plus, les résultats sont en accord avec le taux d'échange.

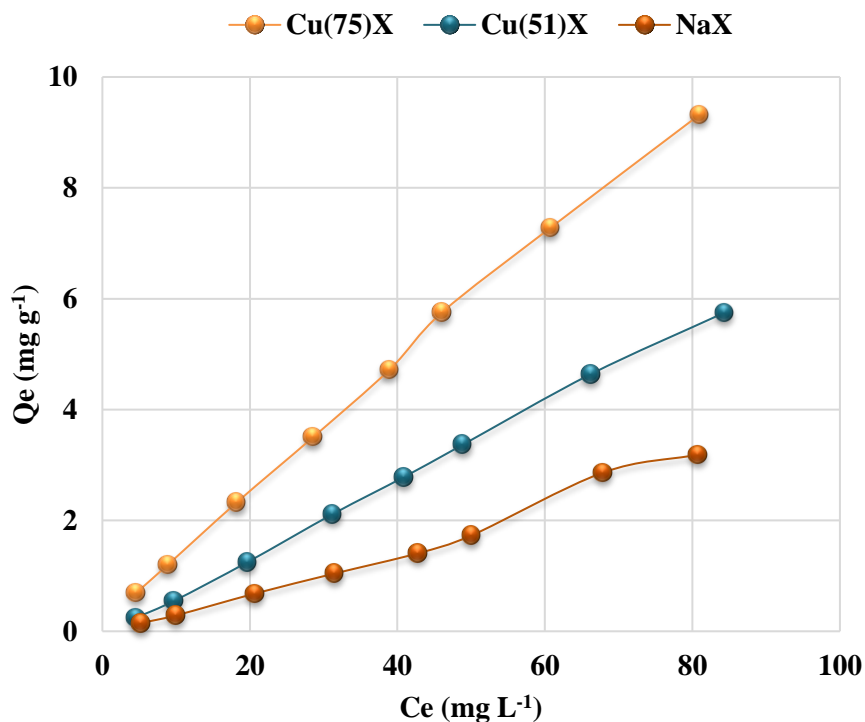


Figure IV.22 : Affinité d'adsorption du chrome hexavalent par les zéolithes, à 25 °C

IV.4.7. Comparaison avec d'autres adsorbants

D'après la littérature plusieurs matériaux de nature différente ont été utilisés dans l'adsorption du Cr(VI). Le tableau IV.18 compare la quantité maximale adsorbée par ces matériaux par rapport à notre meilleur adsorbant.

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

Tableau IV.18 : Comparaison avec d'autres adsorbants

Matériaux	Quantité adsorbée (mg g ⁻¹)	Références
Grain de sable recouvert d'oxyde de manganèse	0,23	[45]
MOF	44	[46]
Data carbon/AlOOH composite	25,64	[47]
Membrane électrospirée recouverte de polyaniline	15,10	[48]
Silice mésoporeuse magnétique	39,30	[49]
Sable de quartz Double hydroxyde alcalinisé	1,43	[50]
Zéolithe échangée par cuivre	9,32	Cette étude

La capacité d'adsorption maximale de Cu(75)X pour le Cr (VI) a été comparée avec d'autres formes d'adsorbants décrites dans la littérature pour évaluer le niveau de la capacité d'adsorption de l'adsorbant conjugué. Le tableau IV.18 montre que les adsorbants préparés dans cette étude sont comparables. La capacité d'adsorption élevée de la zéolithe échangée est due au grand volume des pores et à la présence de cuivre introduit par l'échange. De plus, la présence de cavités dans la structure permet la pénétration du métal lourd.

IV.4.8. Modélisation des isothermes expérimentales

Les isothermes expérimentales ont été ajustées en utilisant divers modèles (modèle de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Raduchkevich et Redlich-Peterson). Le modèle de Langmuir ne décrit pas les isothermes d'adsorption car les valeurs de R^2 sont inférieures à 0,98 pour la majorité des échantillons et une grande différence entre la quantité expérimentale et calculée (tableau IV.19). Par contre le modèle de Freundlich décrit adéquatement les données en raison des valeurs de R^2 pour tous les échantillons ($R^2 \geq 0,99$). De plus, les erreurs d'ajustement sont extrêmement faibles (tableau IV.20). Cette isotherme est associée à une adsorption multicouche avec une distribution non uniforme de l'énergie d'adsorption et d'affinité sur la surface hétérogène.

Les résultats indiquent que le modèle D-R décrit les isothermes d'adsorption (tableau IV.21). Les valeurs d'énergie (E) sont dans l'intervalle de 8-16 kJ mol⁻¹ pour l'adsorption

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

physique[51]. Toutes les valeurs d'énergie calculées à partir du modèle DRK sont inférieures à 8 kJ mol^{-1} , par conséquent, le processus d'adsorption est physique, à titre d'exemple, pour le Cu(75)X la valeur d'énergie est de $0.101 \text{ kJ mol}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Pour le modèle R-P, il est très adéquat, $R^2 \geq 0,97$ et les valeurs des erreurs calculées sont faibles (tableau IV.22). Par exemple, les valeurs du χ^2 ne dépassent pas 5,9% pour l'ensembles des échantillons.

Les données expérimentales et théoriques obtenues par les modèles les plus appropriés sont illustrés dans les figures IV.23-24. On remarque que les quantités déterminées par le modèle coïncident avec les données expérimentales.

Tableau IV.19 : Paramètres du modèle de Langmuir

Zéolithes	T ($^\circ\text{C}$)	Q_{exp} (mg g^{-1})	Q_{mcal} (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	R^2	X^2	RMSE
NaX	25	3,187	7,685	0,0065	0,914	0,128	0,768
	40	2,941	6,410	0,0060	0,877	0,139	0,832
	55	2,656	5,320	0,0065	0,841	0,139	0,833
Cu(51)X	25	5,750	11,630	0,0073	0,899	0,446	2,678
	40	3,672	10,670	0,0056	0,936	0,125	0,750
	55	3,187	9,620	0,0044	0,894	0,152	0,911
Cu(75)X	25	9,321	31,623	0,0046	0,989	0,109	0,653
	40	6,258	17,729	0,0079	0,983	0,095	0,573
	55	5,003	11,439	0,0094	0,990	0,029	0,175

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

Tableau IV.20 : Paramètres du modèle de Freundlich

Zéolithes	T (°C)	Q _{eexp} (mg g ⁻¹)	K _F	n	R ²	X ²	RMSE
NaX	25	3,187	0,222	0,887	0,991	0,013	0,079
	40	2,941	0,017	0,867	0,998	0,001	0,008
	55	2,656	0,016	0,871	0,999	0,0008	0,005
Cu(51)X	25	5,750	0,047	0,912	0,999	0,005	0,029
	40	3,672	0,023	0,855	0,992	0,015	0,091
	55	3,187	0,016	0,827	0,984	0,022	0,133
Cu(75)X	25	9,321	0,166	1,091	0,999	0,009	0,055
	40	6,258	0,152	1,120	0,974	0,150	0,905
	55	5,003	0,126	1,161	0,983	0,049	0,297

Tableau IV.21 : Paramètres du modèle DRK

Zéolithes	T (°C)	q _{max} (mg g ⁻¹)	E (kJ mol ⁻¹)	R ²
NaX	25	2,248	0,061	0,967
	40	2,297	0,058	0,999
	55	2,248	0,053	0,991
Cu(51)X	25	3,378	0,086	0,982
	40	2,018	0,081	0,967
	55	1,619	0,081	0,969
Cu(75)X	25	5,409	0,101	0,961
	40	4,958	0,098	0,991
	55	3,404	0,120	0,991

**CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU
CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES**

Tableau IV.22: Paramètres du modèle Redlich-Peterson

Zéolithes	T (°C)	K_{RP} (L g ⁻¹)	B	a_{RP} (mg L ⁻¹) ^{-β}	R ²	χ ²	RMSE
NaX	25	0,015	1,219	5,77E-20	0,991	0,016	0,079
	40	0,016	1,172	1,780E-18	0,999	0,002	0,008
	55	0,013	1,203	2,456E-18	0,999	0,001	0,005
Cu(51)X	25	0,060	1,030	6,298E-18	0,999	0,006	0,029
	40	0,023	1,160	7,488	0,992	0,019	0,094
	55	0,003	1,670	4,734	0,989	0,021	0,105
Cu(75)X	25	0,178	0,900	1,651E-18	0,999	0,015	0,077
	40	0,228	0,784	2,066E-18	0,974	0,181	0,906
	55	0,205	0,729	8,448E-19	0,983	0,059	0,297

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

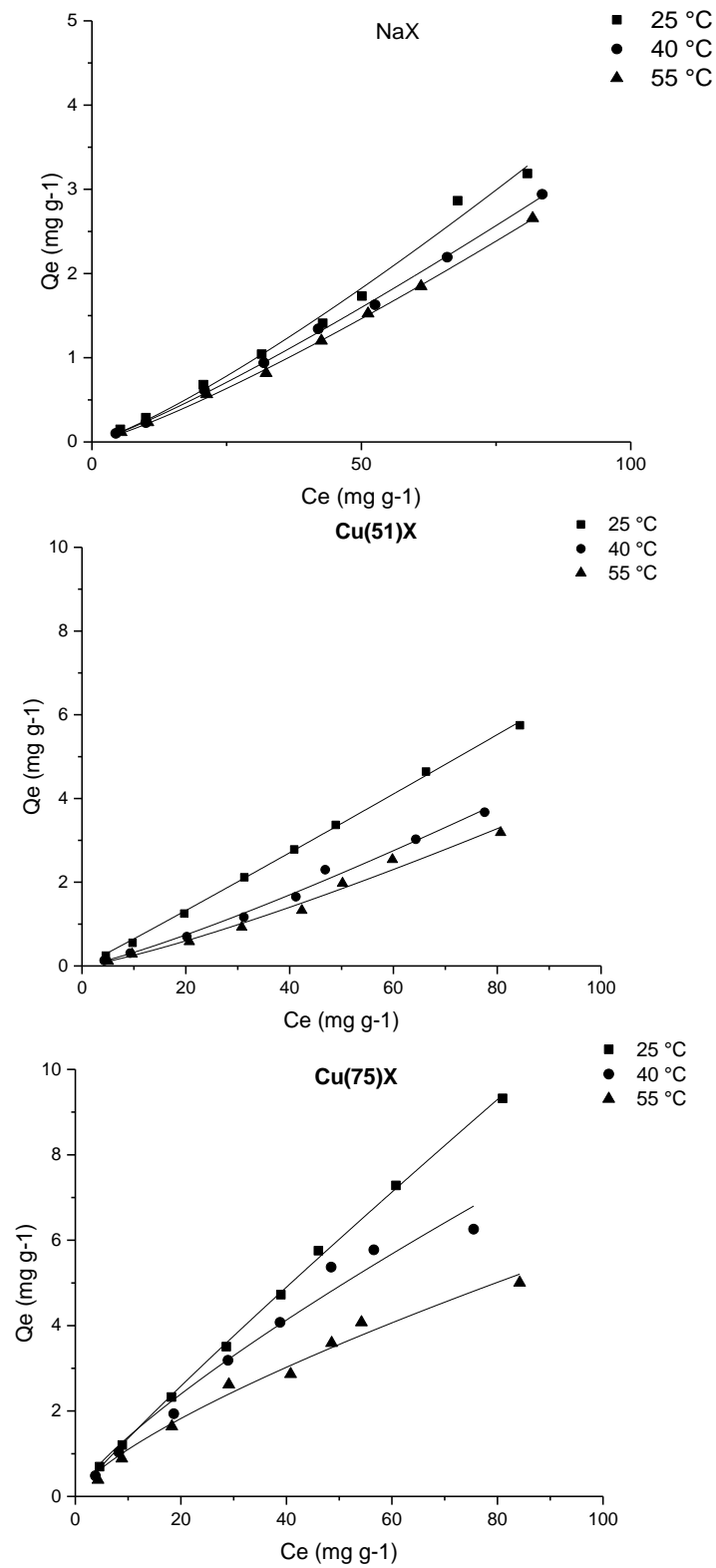


Figure IV.23 : Isothermes du Cr(VI) expérimentales (▲■◆) et théoriques d'après le modèle de Freundlich (---) pour les zéolithes.

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

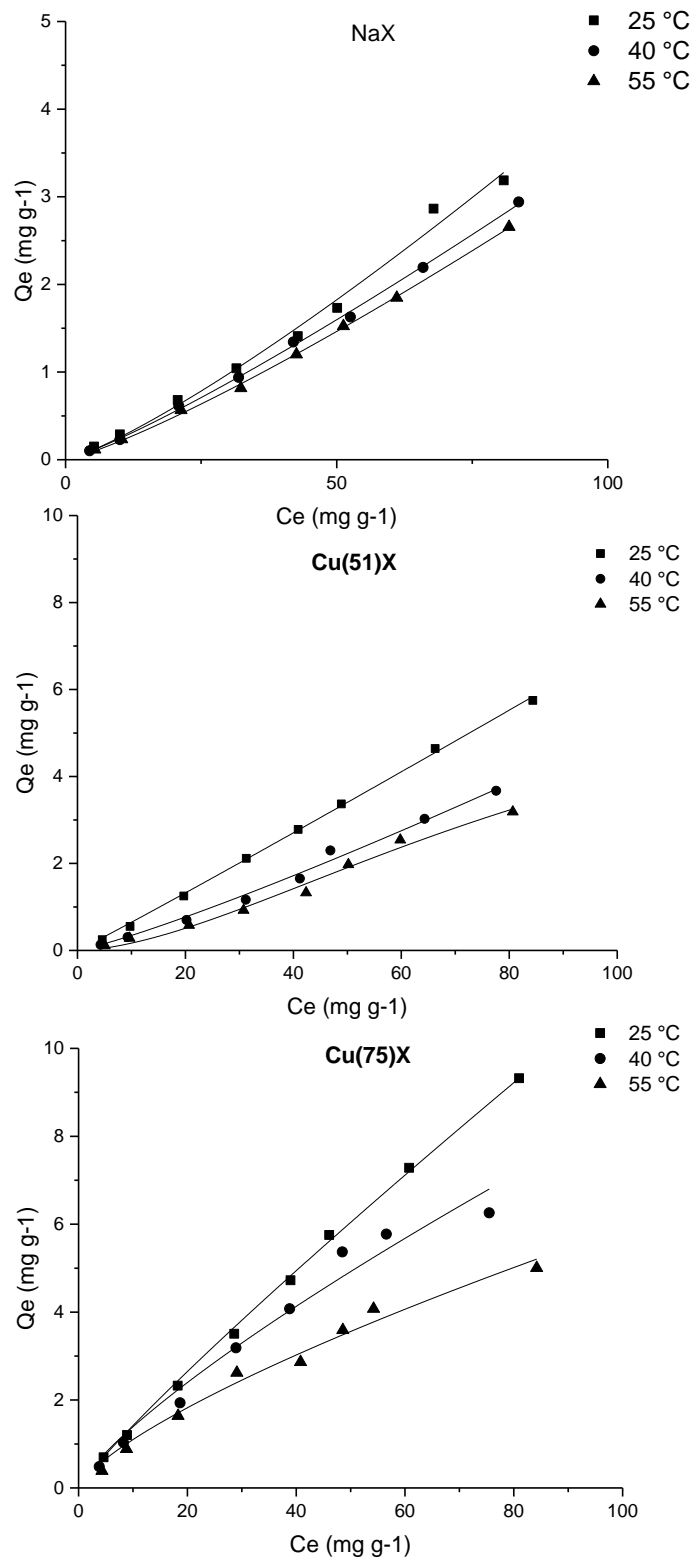


Figure IV.24 : Isothermes du Cr(VI) expérimentales (▲■◆) et théoriques d'après le modèle de Redlich-Peterson (—) pour les zéolithes.

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

IV.4.9. Grandeurs thermodynamiques

Le tableau IV.23 regroupe les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Cr(VI) par les zéolithes. Les valeurs positives de l'énergie libre (ΔG) indiquent la non-spontanéité du processus. Les valeurs de l'énergie libre augmentent avec la température, ceci implique que le processus devient non-spontané. Rahman et al.[52] ont trouvé la même évolution. Par exemple, pour Cu(75)X, la valeur ΔG est de 5,119 kJ mole⁻¹ à 25 °C et 6,354 kJ mole⁻¹ à 55 °C. Les valeurs de l'enthalpie (ΔH) et de l'entropie (ΔS) sont négatives pour les différents matériaux, indiquant respectivement la nature exothermique et l'ordre du processus d'adsorption.

Tableau IV.23 : Grandeurs thermodynamiques de l'adsorption du Cr(VI)

Echantillons	ΔH (kJ mole ⁻¹)	ΔS (kJ mole ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (kJ mole ⁻¹)			R^2
			25 °C	40 °C	55 °C	
NaX	-5,769	-0,047	8,462	9,178	9,656	0,999
Cu(51)X	-22,227	-0,098	6,973	8,443	9,423	0,940
Cu(75)X	-9,610	-0,049	5,119	5,860	6,354	0,994

IV.4.10. Mécanisme proposé pour la rétention du chrome hexavalent

L'étude du mécanisme de détection des matériaux inorganiques, et bimétalliques avec le chrome hexavalent en utilisant différentes techniques donne des informations sur la nature des interactions [53]. Le modèle cinétique de diffusion intraparticulaire a été utilisé pour explorer le mécanisme d'adsorption car le pseudo-premier ordre et le pseudo-second ordre ne convenaient pas pour détecter le mécanisme de diffusion. Les résultats indiquent que la diffusion externe peut être impliquée, et que la diffusion intraparticulaire seule n'est pas une étape limitante. Les résultats du modèle de Boyd indiquent que l'élimination du Cr (VI) est guidée par la diffusion du film et le processus d'adsorption est contrôlé par le transfert de masse externe. En outre, l'énergie d'activation E_a a été trouvée en utilisant l'équation d'Arrhenius [54].

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{IV.22})$$

Avec:

k_2 : constant de vitesse ; E_a : l'énergie d'activation en kJ mol^{-1} ; T : temperature en Kelvin; R : constant des gaz ($=8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); A : Facteur d'Arrhenius.

Le tracé de $\ln k_2=f(1/T)$ est linéaire (Figure IV.25) et les valeurs de R^2 acquises sont supérieures à 0,97. La valeur de l'énergie d'activation du Cu(75)X est de $0.121 \text{ kJ mol}^{-1}$, cette valeur est très faible indiquant que l'adsorption du Cr(VI) par le Cu(75)X est un processus physique. Ces résultats sont confirmés par le modèle DRK, où les valeurs d'énergie calculée à partir de ce modèle DRK sont inférieures à 8 kJ mol^{-1} . Par conséquent le Cr(VI) peut être adsorbé par une force électrostatique entre la charge positive de la zéolithe à travers le Cu^{2+} et la charge négative du chrome hexavalent (CrO_4^{2-}). Le mécanisme proposé est illustré dans la figure IV.26.

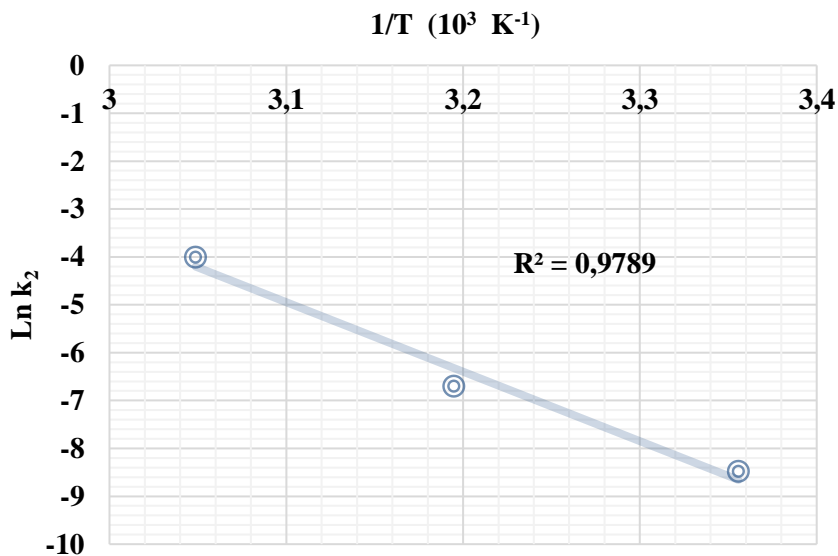


Figure IV.25 : Tracé de $\ln k_2$ en fonction de $1/T$

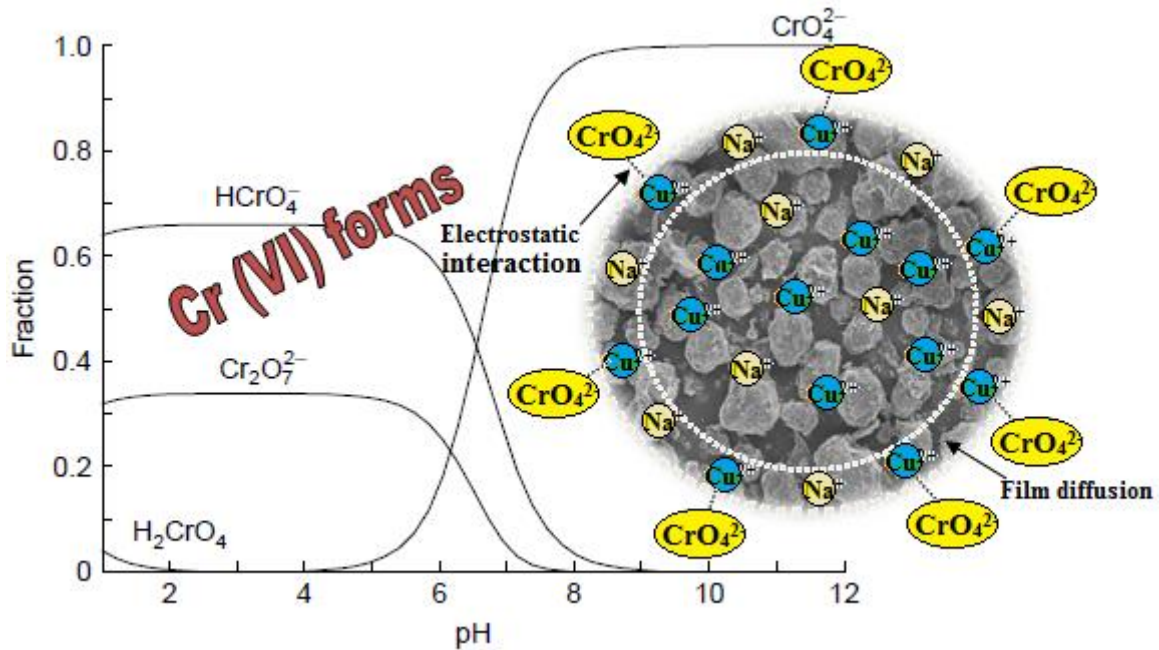


Figure IV.26 : Mécanisme d'adsorption du chrome hexavalent par la zéolithe échangée (Cu(75)X)

IV.5. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'adsorption de deux polluants différents le mercapthobenzotiazole (MBT) et le chrome hexavalent Cr(VI) par la zéolithe de référence NaX et celles échangée par le cuivre. Le dosage a été effectué par spectrophotométrie. Les paramètres considérés sont la concentration de l'adsorbat, pH de la solution, le temps de contact et la température. Une étude complète a été effectuée pour les deux polluants (cinétique, isotherme et grandeurs thermodynamique), de plus une attention particulière est portée sur le mécanisme d'adsorption. Le tableau IV.25 recapitule les différents résultats obtenus en adsorption pour les deux polluants.

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

Tableau IV.25: Comparaison des paramètres, modèles et mécanisme d'adsorption des deux polluants.

<i>Polluants</i>	<i>MBT</i>	<i>Cr(IV)</i>
		<i>Paramètres</i>
<i>pH de solution</i>	8,5 (basique)	10 (basique)
<i>Temps de contact</i>	240 min	120 min
<i>Température</i>	55 °C	25 °C
<i>Meilleur adsorbants</i>	Cu(51)X	Cu(75)X
		<i>Modèles cinétique</i>
<i>Pseudo-premier ordre</i>	Non adéquat	Non adéquat
<i>Pseudo-second ordre</i>	Adéquat	Adéquat
<i>Diffusion</i>	S'applique	S'applique
<i>Elovich</i>	S'applique	Non adéquat
<i>Boyd</i>	diffusion du film	diffusion du film
		<i>Modèles des isothermes</i>
<i>Langmuir</i>	Adéquat	Non adéquat
<i>Freundlich</i>	Non adéquat	Adéquat
<i>D-R</i>	Non adéquat	Adéquat
<i>R-P</i>	Adéquat	Adéquat
		<i>Grandeurs thermodynamiques</i>
<i>Enthalpie</i>	$\Delta H > 0$ Endothermique	$\Delta H < 0$ Exothermique
<i>Entropie</i>	$\Delta S > 0$ Désordre	$\Delta S < 0$ Ordre
<i>Energie libre</i>	$\Delta G < 0$ Spontané	$\Delta G > 0$ Non-spontané
		<i>Mécanisme d'adsorption</i>
<i>Nature de processus d'adsorption</i>	Chimique (Liaison chimique)	Physique (Interaction électrostatique)

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. I. Larina, *Tautomerism and Structure of Azoles: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, vol. 124. Elsevier Ltd, 2018.
- [2] X. Qu, J. Xiao, G. Liu, S. Liu, and Z. Zhang, "Investigation on the flotation behavior and adsorption mechanism of 3-hexyl-4-amino-1, 2, 4-triazole-5-thione to chalcopyrite," *MINERALS ENGINEERING*, vol. 89, pp. 10–17, 2016, doi: 10.1016/j.mineng.2015.12.015.
- [3] F. Jiao, W. Q. Qin, R. Z. Liu, and X. J. Wang, "Adsorption mechanism of 2-mercaptobenzothiazole on chalcopyrite and sphalerite surfaces: Ab initio and spectroscopy studies," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, vol. 25, no. 7, pp. 2388–2397, 2015, doi: 10.1016/S1003-6326(15)63854-7.
- [4] T. Doneux, C. Buess-Herman, and J. Lipkowski, "Electrochemical and FTIR characterization of the self-assembled monolayer of 2-mercaptobenzimidazole on Au(1 1 1)," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 564, no. 1–2, pp. 65–75, 2004, doi: 10.1016/j.jelechem.2003.11.027.
- [5] S. Bouacherine, "Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée," *Thèse Doctorat, Université Mohamed Chérif Messaadia – Souk-Ahras Faculté*, 2012.
- [6] R. M. C. Viegas, M. Campinas, H. Costa, and M. J. Rosa, "How do the HSDM and Boyd's model compare for estimating intraparticle diffusion coefficients in adsorption processes," *Adsorption*, vol. 20, no. 5–6, pp. 737–746, 2014, doi: 10.1007/s10450-014-9617-9.
- [7] P. Jing, M. Hou, P. Zhao, X. Tang, and H. Wan, "Adsorption of 2-mercaptobenzothiazole from aqueous solution by organo-bentonite," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 25, no. 6, pp. 1139–1144, 2013, doi: 10.1016/S1001-0742(12)60166-1.
- [8] S. Lagergren, "About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances.," *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, vol. 24, pp. 1–39, 1898.
- [9] G. Ho, Y. S. McKay, "Pseudo-second order model for sorption process," *Process Biochemistry*, vol. 34, pp. 451–465, 1999.
- [10] A. Z. Gharaghooshi, E. Akbarinezhad, N. Esmacili, and J. Neshati, "Study of Adsorption/Desorption Effect of 2-Mercaptobenzothiazole as Sweet Corrosion Inhibitor

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHIAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

- on API-5L X60 Steel,” *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, vol. 57, no. 1, pp. 153–167, 2021, doi: 10.1134/S2070205120060106.
- [11] J. C. Weber J. and Morris, “Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution.,” *Journal of the Sanitary Engineering Division*, vol. 89, pp. 31–59, 1963.
- [12] P. a. Wright and M. Lozinska, *Zeolites and Ordered Porous Solids* : 2011.
- [13] G. F. Malash and M. I. El-khaiary, “Piecewise linear regression : A statistical method for the analysis of experimental adsorption data by the intraparticle-diffusion models,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 163, no. 3, pp. 256–263, 2010, doi: 10.1016/j.cej.2010.07.059.
- [14] F. C. Wu, R. L. Tseng, and R. S. Juang, “Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 150, no. 2–3, pp. 366–373, 2009, doi: 10.1016/j.cej.2009.01.014.
- [15] D. Giles, C. H. MacEwan, T. H. Nakhwa, S. N. Smith, “Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids,” *Chemical Society*, vol. 93, p. 3973, 1960.
- [16] S. GILES, C, H; DAVID, “A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm I. Theoretical,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 47, pp. 755–765, 1974, doi: 10.1007/s41193-016-0111-5.
- [17] M. A. Gaja and J. S. Knapp, “Removal of 2-mercaptobenzothiazole by activated sludge: A cautionary note,” *Water Research*, vol. 32, no. 12, pp. 3786–3789, 1998, doi: 10.1016/S0043-1354(98)00146-8.
- [18] N. Bouziane, “Removal of 2-mercaptobenzothiazole photochemically and by adsorption on bentonite and powdered activated carbon,” *Magister’s Memoir*, University of Constantine Algeria, 2007.
- [19] H. Parham and F. Khoshnam, “Highly efficient and simultaneous removal of 2-mercaptobenzothiazole and 2-mercaptobenzoxazole from water samples by copper oxide nanoparticles,” *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 88, no. 9, pp. 1736–1743, 2013, doi: <https://doi.org/10.1002/jctb.4026>.
- [20] M. E. Báez, M. Rodríguez, P. Vilches, and E. Romero, “Adsorption of methabenzthiazuron on six allophanic and nonallophanic soils: Effect of organic matter amendment,” *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food*

CHAPITRE IV: ADSORPTION DE MERCAPTOBENZOTHIAZOLE ET DU CHROME HEXAVALENT PAR LES ZEOLITHES ECHANGEES

- Contaminants, and Agricultural Wastes, vol. 36, no. 1, pp. 95–105, 2001, doi: 10.1081/PFC-100000920.
- [21] S. S. A. Alkurdi, R. A. Al-Juboori, J. Bundschuh, L. Bowtell, and A. Marchuk, “Inorganic arsenic species removal from water using bone char: A detailed study on adsorption kinetic and isotherm models using error functions analysis,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 405, p. 124112, 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124112.
- [22] S. Karakuş, N. Taşaltın, C. Taşaltın, and A. Kilislioğlu, “Comparative study on ultrasonic assisted adsorption of Basic Blue 3, Basic Yellow 28 and Acid Red 336 dyes onto hydromagnesite stromatolite: kinetic, isotherm and error analysis,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 20, no. April, 2020, doi: 10.1016/j.surfin.2020.100528.
- [23] I. Langmuir, “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 40, pp. 1361-1403., 1918, doi: 10.1021/ja01269a066.
- [24] H. Freundlich, “Über die adsorption in lösungen,” *Zeitschrift für physikalische Chemie*, vol. 57, pp. 385–470, 1907.
- [25] L. V. Dubinin, M.M. Radushkevich, “The equation of the characteristic curve of activated charcoal,” *Dokl .Akad. Nauk Sssr*, vol. 55, pp. 327–329, 1947.
- [26] O. Redlich and D. L. Peterson, “A Useful Adsorption Isotherm,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 63, no. 6, p. 1024, Jun. 1959, doi: 10.1021/j150576a611.
- [27] J. Tong, Y. Qu, K. Li, T. F. Chen, J. Tong, and J. Z. Yang, “The molar surface Gibbs energy of the aqueous solution of the ionic liquid [C6mim][OAc],” *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 97, pp. 362–366, 2016, doi: 10.1016/j.jct.2016.02.001.
- [28] E. C. Lima, A. A. Gomes, and H. N. Tran, “Comparison of the nonlinear and linear forms of the van’t Hoff equation for calculation of adsorption thermodynamic parameters (ΔS° and ΔH°),” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 311, p. 113315, 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.113315.
- [29] H. Soltani Panah, “Gibbs free energy change using Ru/Al₂O₃ catalyst – An application in supercritical water gasification process,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 54, pp. 27444–27458, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.06.005.
- [30] M. J. Jaycock, *Chemistry of Interfaces*, Ellis Horw. Chichester, 1981.
- [31] J. Alberto, R. Cano, L. Veleza, G. T. Córdoba, and G. Bolio, “Adsorption of mercaptobenzothiazole and benzothiazole onto copper surface,” vol. 31, no. 2001, p.

- 97310, 2009.
- [32] M. Hoch and A. Bandara, "Determination of the adsorption process of tributyltin (TBT) and monobutyltin (MBT) onto kaolinite surface using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy," *Colloids and Surfaces A*, vol. 253, no. 1–3, pp. 117–124, 2005, doi: 10.1016/j.colsurfa.2004.10.118.
- [33] U. Eduok, O. Faye, and J. Szpunar, "Effect of benzothiazole biocide on SRB-induced biocorrosion of hot-dip galvanized steel," *Engineering Failure Analysis*, vol. 93, pp. 111–121, 2018, doi: 10.1016/j.engfailanal.2018.07.008.
- [34] N. Wang et al., "Study on adsorption performance of 2-amino-4-methylbenzothiazole onto chemical modification adsorption resins," *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, vol. 54, no. 4, pp. 507–522, 2019, doi: 10.1080/01496395.2018.1508230.
- [35] K. Zhang, G. A. Hope, A. N. Buckley, and H. Li, "The interaction of sodium mercaptobenzothiazole with gold electrode and nanorod surfaces," *Minerals Engineering*, vol. 96–97, pp. 135–142, 2016, doi: 10.1016/j.mineng.2016.05.006.
- [36] G. A. Hope, F. M. Buckley, C. G. Munce, and R. Woods, "Gold enhanced spectroelectrochemical investigation of 2-mercaptobenzothiazole, isopropyl xanthate and butylethoxycarbonylthiourea adsorption on minerals," *Minerals Engineering*, vol. 20, no. 10, pp. 964–969, 2007, doi: 10.1016/j.mineng.2007.02.003.
- [37] J. Mao, X. He, and Y. Tang, "Role of heteroatoms in the adsorption of thiazole on Cu (1 1 1) surface: First principles study," *Corrosion Science*, vol. 148, pp. 171–177, 2019, doi: 10.1016/j.corsci.2018.12.014.
- [38] J. Rodier, B. Legube, and N. Merlet, *L'analyse de l'eau*, Ninth ed., vol. 1, no. 1. Paris: Dunod, 2009.
- [39] M. A. Islam, M. R. Awual, and M. J. Angove, "A review on nickel(II) adsorption in single and binary component systems and future path," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, no. 5, p. 103305, 2019, doi: 10.1016/j.jece.2019.103305.
- [40] A. Murali, P. K. Sarswat, and M. L. Free, "Adsorption-coupled reduction mechanism in ZnO-Functionalized MWCNTs nanocomposite for Cr (VI) removal and improved anti-photocorrosion for photocatalytic reduction," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 843, no. Vi, p. 155835, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.155835.
- [41] R. M. Kamel, A. Shahat, W. H. Hegazy, E. M. Khodier, and M. R. Awual, "Efficient toxic nitrite monitoring and removal from aqueous media with ligand based conjugate

- materials,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 285, pp. 20–26, 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.04.060.
- [42] F. Ghorbani, S. Kamari, S. Zamani, S. Akbari, and M. Salehi, “Optimization and modeling of aqueous Cr(VI) adsorption onto activated carbon prepared from sugar beet bagasse agricultural waste by application of response surface methodology,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 18, no. January, p. 100444, 2020, doi: 10.1016/j.surfin.2020.100444.
- [43] D. Kołodyńska and K. Araucz, “New titanium oxide sorbent for As(V) and Cr(VI) removal as well as La(III) and Nd(III) recovery,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 315, no. V, p. 113720, 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.113720.
- [44] N. Kohila and P. Subramaniam, “Removal of Cr(VI) using polyaniline based Sn(IV), Ce(IV) and Bi(III) iodomolybdate hybrid ion exchangers: Mechanistic and comparative study,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, no. 5, p. 104376, 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.104376.
- [45] S. A. Chaudhry, T. A. Khan, and I. Ali, “Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Cr(VI) adsorption from aqueous solution onto manganese oxide coated sand grain (MOCSG),” *Journal of Molecular Liquids*, no. Vi, 2017, doi: 10.1016/j.molliq.2017.04.029.
- [46] H. Jalayeri, P. Aprea, D. Caputo, A. Peluso, and F. Pepe, “Synthesis of amino-functionalized MIL-101(Cr) MOF for hexavalent chromium adsorption from aqueous solutions,” *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, vol. 14, no. April, p. 100300, 2020, doi: 10.1016/j.enmm.2020.100300.
- [47] R. Kumar, M. Ehsan, and M. A. Barakat, “Synthesis and characterization of carbon/AlOOH composite for adsorption of chromium(VI) from synthetic wastewater,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, no. 6, pp. 4202–4206, 2014, doi: 10.1016/j.jiec.2014.01.021.
- [48] Z. Luo, M. Guo, H. Jiang, W. Geng, W. Wei, and Z. Lian, “Plasma polymerization mediated construction of surface ion-imprinted polypropylene fibers for the selective adsorption of Cr(VI),” *Reactive and Functional Polymers*, vol. 150, no. January, p. 104552, 2020, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104552.
- [49] S. Hassanpour, M. Taghizadeh, and Y. Yamini, “Magnetic Cr(VI) Ion Imprinted Polymer for the Fast Selective Adsorption of Cr(VI) from Aqueous Solution,” *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 26, no. 1, pp. 101–115, 2018, doi:

- 10.1007/s10924-016-0929-6.
- [50] Y. Tang, X. Liao, X. Zhang, G. Peng, J. Gao, and L. Chen, “Enhanced adsorption of hexavalent chromium and the microbial effect on quartz sand modified with Al-layered double hydroxides,” *Science of the Total Environment*, vol. 762, no. xxxx, p. 143094, 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143094.
- [51] S. R. Zekavat, F. Raouf, and S. S. A. Talesh, “Simultaneous adsorption of Cu²⁺ and Cr (VI) using HDTMA-modified zeolite: Isotherm, kinetic, mechanism, and thermodynamic studies,” *Water Science and Technology*, vol. 82, no. 9, pp. 1808–1824, 2020, doi: 10.2166/wst.2020.448.
- [52] Y. A. B. Neolaka et al., “The adsorption of Cr(VI) from water samples using graphene oxide-magnetic (GO-Fe₃O₄) synthesized from natural cellulose-based graphite (kusambi wood or *Schleichera oleosa*): Study of kinetics, isotherms and thermodynamics,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, no. 3, pp. 6544–6556, 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.04.040.
- [53] M. M. Rahman, M. M. Hussain, M. N. Arshad, M. R. Awual, and A. M. Asiri, “Arsenic sensor development based on modification with (E)- N'-(2-nitrobenzylidene)-benzenesulfonohydrazide: A real sample analysis,” *New Journal of Chemistry*, vol. 43, no. 23, pp. 9066–9075, 2019, doi: 10.1039/c9nj01567a.
- [54] A. L. Cabrer, M. B. Maple, and G. Arrhenius, “Catalysis of carbon monoxide methanation by deep sea manganate minerals,” *Applied Catalysis*, vol. 64, no. C, pp. 309–320, 1990, doi: 10.1016/S0166-9834(00)81568-7.



CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Notre objectif dans ce travail, est la modification de la zéolithe X par échange ionique par le cuivre à différents taux. Nos échantillons ont été caractérisés par des analyses physicochimiques afin d'étudier leurs propriétés structurales, texturales et adsorptives après échange. Ensuite, une attention particulière a été portée à l'affinement structural des échantillons afin de déterminer la structure de la charpente zéolithique et trouver la position du cation introduit (sites cationiques). Enfin, nous nous sommes intéressés à l'application de ces matériaux comme adsorbants pour l'élimination de MBT et du Cr(VI).

Le remplacement de Na^+ par Cu^{2+} dans la zéolithe NaX, affecte profondément ses propriétés structurales, texturales et adsorptives. L'analyse DRX indique que les pics les plus intenses caractéristiques de la zéolithe X persistent après la réaction d'échange et certains pics de faible intensité caractéristiques du 13X ont disparu après l'échange. Cette évolution pourrait s'expliquer par la répartition des cations Cu^{2+} dans des sites qui correspondent à ceux occupés par le Na^+ . Les tailles de cristallites sont affectées par la présence du cuivre, impliquent que le cuivre s'est introduit dans le réseau zéolithique, L'échange ionique par le cuivre conduit à des taux moyens et à une perte de cristallinité. La sensibilité de la structure cristalline des zéolithes à l'égard des cations Cu^{2+} s'expliquerait par la forte affinité exercée par ces cations sur les oxygènes constituant la charpente zéolithique. Cet effet conduit à la distorsion des six oxygènes entourant les cations Cu^{2+} situés dans les sites de compensation de charges négatives, de sorte à conduire à une déformation du cristal zéolithique. L'adsorption d'azote par les zéolithes 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^+ pourrait s'expliquer par une dépopulation des sites cationiques répartis au sein de la supercage. Les résultats de l'analyse FTIR montrent que le spectre de NaX illustre la présence de toutes les bandes relatives aux vibrations caractéristiques de la zéolithe X et l'augmentation du taux d'échange a causé la diminution continue de l'intensité de l'ensemble des bandes d'absorption. L'effondrement de la structure se produit à des températures élevés (autour de 800 °C) d'après l'analyse thermodifférentielle et la perte de masse totale est comprise entre 20 et 23% qui est due à l'élimination des molécules d'eau occluses dans la structure. L'échange ionique n'affecte pas les propriétés morphologiques des cristallites zéolithiques pour la majorité des matériaux. Le Cu(88)X est probablement détérioré à la suite des résultats trouvés.

L'affinement structural par la méthode de Rietveld est conduit à une maille élémentaire du système cubique et le groupe d'espace Fd-3m pour les échantillons zéolithiques. Les

CONCLUSION GENERALE

paramètres de maille obtenus sont $a=24,922 \text{ \AA}$ pour la zéolithe de référence $a= 24,879 \text{ \AA}$, $a=24,869 \text{ \AA}$ et $a=24,726 \text{ \AA}$ pour Cu(27)X, Cu(51)X et Cu(75)X respectivement. La 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. L'affinement converge vers des valeurs de réaliabilités acceptables pour l'ensembles de échantillons. Un bon accord entre les diagrammes observés et simulés pour la majorité des échantillons. A l'exception de Cu(75)X où une grande différence entre le diagramme observé et calculé cela est probablement due au nombre de cation de cuivre introduit dans la structure zéolithique et par conséquent début de déformation du tétraèdres, cet résultat est confirmé par les valeurs de confiance qui sont sensiblement élevées, malgré de nombreuses tentatives, nous n'avons pas pu abaisser davantage le facteur de confiance. Cette difficulté pourrait s'expliquer par une éventuelle présence d'un désordre statique dans la structure cristalline. Les structures de la zéolithe X et celle échangée par le cuivre sont décrites sous forme cubique où les sommets et les centres des faces sont occupés par les atomes de sodium. Les unités de structures sont les tétraèdres d'Aluminium (AlO_4) et de Silicium (SiO_4) coordonné entre eux par les oxygènes. Les résultats de l'affinement ont prouvé aussi que les cations de cuivre sont introduits dans des sites qui correspondent à ceux occupés par le Na^+ .

Comme application nous avons effectué l'adsorption de MBT et de Cr(VI) par les matériaux zéolithiques. Le 2-Mercaptobenzothiazole (2-MBT) est un membre important du groupe benzothiazoles des composés aromatiques, le MBT est un polluant toxique, faiblement biodégradable. La capacité d'adsorption du MBT est meilleure à $\text{pH}=8,5$ pour l'ensemble des matériaux. A $\text{pH}=8,5$, la forme thiolate de la molécule de MBT réagit à travers le soufre et la surface du matériau à travers le cuivre. L'adsorption de MBT est rapide au premier temps, pour l'ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier et l'équilibre est atteint au bout de 4 h de contact. L'adsorption du MBT suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. La diffusion intra-particulaire n'est pas l'unique facteur responsable de la vitesse d'adsorption, la diffusion à travers le film liquide entourant les particules du solide contribuent également. Le modèle d'Elovich s'applique aussi avec une possibilité d'une chimisorption. Les isothermes sont du type L pour la zéolithe X et du type H pour les zéolithes échangées et l'augmentation de la température favorise l'adsorption. Le Cu(51)X est le meilleur adsorbant. Les modèles de Langmuir et Redlich-Peterson décrivent très convenablement les isothermes d'adsorption de MBT. Les grandeurs thermodynamiques montrent que le processus devient spontané avec l'augmentation de la température. Le processus d'adsorption du MBT est

CONCLUSION GENERALE

endothermique et le système adsorbat-adsorbant est beaucoup plus désordonné. La molécule de mercaptobenzothiazole est liée aux atomes de cuivre introduits dans la zéolithe via l'atome de soufre en formant le complexe (ligand) Cu-MBT, de plus l'interaction Cu-S est de nature chimique.

La capacité d'élimination du Cr(VI) est meilleure à pH=10. L'adsorption du Cr(VI) dépend du pH en raison de changements dans la spéciation du métal en solution et de la nature de la surface. Pour un pH entre 7 à 10, le Cr(VI) peut être adsorbé sous forme de CrO_4^{2-} à la surface de la zéolithe à travers le Cu^{2+} par interaction électrostatique. La quantité adsorbée est très rapide pendant les 10 premières minutes, au-delà la capacité d'adsorption augmente, après les quantités adsorbées deviennent constantes, et l'équilibre est atteint après 120 min. Les modèles cinétiques les plus appropriés sont : le pseudo second ordre, la diffusion intraparticulaire et l'élimination du Cr (VI) est guidée par la diffusion du film d'après le modèle de Boyd. Les isothermes d'adsorption du Cr (VI) par les zéolithes sont de type L. La forme initiale de la courbe est de type L montre que le polluant a une grande affinité pour la surface, tandis que la pente diminue régulièrement avec l'augmentation de la concentration. Pour tous les échantillons, la quantité adsorbée diminue lorsque la température augmente, de même que la mobilité moléculaire, ce qui réduit le temps de contact entre les sites de liaison du solide et le polluant. Les modèles de Freundlich, Dubinin-Raduchkevich et de Redlich-Peterson sont les plus adéquats. Le processus d'adsorption du chrome hexavalent par les matériaux est de nature exothermique, ordonné et devient non spontané avec l'augmentation de température. Le chrome hexavalent est adsorbé via une force électrostatique entre la charge positive de la zéolithe à travers le Cu^{2+} et la charge négative du chrome hexavalent (CrO_4^{2-}).

Enfin, les résultats obtenus au cours de cette étude indiquent que les zéolithes échangées par le cuivre sont des adsorbants puissants et peuvent être utilisées pour la dépollution des eaux contaminées à travers un procédé d'adsorption. En plus, l'affinement structural par Rietveld est une méthode très importante pour la description de la structure et la distribution des cations dans la structure et par conséquent la compréhension des mécanismes d'adsorption.

Des études dans le futur, concernant :

- L'utilisation des zéolithes échangées pour l'adsorption des autres polluants (produits pharmaceutiques, colorants...etc).
- Etude du mécanisme d'adsorption par simulation.
- Tester les zéolithes échangées dans l'adsorption des multi-composants.
- Synthèse de nanocomposite à partir de la zéolithe.
- L'affinement structural par la méthode de Rietveld après adsorption ou autre.



Exchanged zeolite adsorbent for removing Cr(VI): Kinetics, thermodynamics and adsorption mechanism

Gania Bessaha, Fatiha Bessaha, Souhila Bendenia & Amine Khelifa

To cite this article: Gania Bessaha, Fatiha Bessaha, Souhila Bendenia & Amine Khelifa (2022): Exchanged zeolite adsorbent for removing Cr(VI): Kinetics, thermodynamics and adsorption mechanism, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, DOI: [10.1080/03067319.2021.2006193](https://doi.org/10.1080/03067319.2021.2006193)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.2006193>



Published online: 13 Apr 2022.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 21



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



Exchanged zeolite adsorbent for removing Cr(VI): Kinetics, thermodynamics and adsorption mechanism

Gania Bessaha, Fatiha Bessaha, Souhila Bendenia and Amine Khelifa

Laboratoire de Structure, Elaboration Et Applications des Matériaux Moléculaires (S.e.a.2m.), Département de Génie des Procédés, Faculté des Sciences et de La Technologie, Université de Mostaganem, Mostaganem, Algeria

ABSTRACT

In this work, copper-exchange-zeolite was prepared as appropriate material for the elimination of Cr(VI). The materials were characterised by SEM/EDX, N₂ adsorption-desorption, and FTIR. pH effects, initial Cr(VI) concentration, contact time, and temperature on adsorption efficiency were evaluated. The materials have uniform and regular crystal shapes indicating an unmodified morphology according to SEM findings. The amount adsorbed is optimal at pH = 10 for all zeolites. The Pseudo-second-order model describes best kinetic adsorption. The adsorbed quantity decreases with temperature whatever the material. The maximum adsorption capacity was 9.30 mg g⁻¹. The effect of competing anions on adsorption was examined, it was discovered that the CO₃²⁻ had a significant impact on adsorption efficiency. The activation energy value of Cr(VI) adsorption on exchanged zeolite was 0.120 kJ mol⁻¹. The electrostatic interaction between CrO₄²⁻ and Cu²⁺ inserted in the zeolite explains the adsorption mechanism. The result was confirmed by the diffusion Boyd and D-R model. The present study indicates that this material is efficient adsorbent to eliminate Cr(VI) in Industrial rejects.

ARTICLE HISTORY

Received 1 October 2021
Accepted 30 October 2021

KEYWORDS

NaX; Cu-exchange;
adsorption; electrostatic;
Cr(VI); mechanism

1. Introduction

Toxic ion pollution of water is becoming a major environmental issue [1]. As a result, developing effective technology for harmful ion removal from water solutions has drawn to generate clean and safe water with allowed amounts of metal ions [2]. Heavy metals are used in a variety of sectors due to their great electrical conductivity. Because of their non-biodegradable characteristics and potential for accumulating in the food chain, metal ions are hazardous to humans and cause nervous system damage [3]. Heavy metals represent a major threat to public health by contaminating drinking water and negatively impacting soil fertility and aquatic habitats [4]. One of the most frequent and undesirable heavy metal ions is chromium (Cr) [5]. Chromium is widely distributed in water and generated as a by-product from some industrial processes such as leather tanning, wood preservation, electroplating, and paint making. Hexavalent chromium is the most damaging form of chromium since it is more poisonous and easily soluble in water in this form [6]. When Cr(VI) is introduced into the human body as a trace, it can easily damage the liver, kidneys, and other

organs, causing hepatic failure, haemolysis, and even cancer [7]. To remove Cr(VI) from aqueous solutions, certain techniques have been developed, including Electro-reduction [8], precipitation, coagulation [9], photocatalysis [10], ion exchange [11], reverse osmosis [12], and liquid-liquid extraction [13]. However, these methods are limited by their high cost, duration of treatments, and toxicity of the chemicals, which prevents their large-scale application and limits their availability in developing countries [14]. Adsorption is one of the techniques the most used because it is very efficient with low cost, easy to implement [15], without the need for sophisticated instruments [16], and specific selectivity to the metal ion based on the adsorbent surface functionality [13]. For this reason, this process is widely used in wastewater treatment. Atomic absorption/emission spectroscopy (AAS/AES), ICP-MS, surface plasmon resonance (SPR), ion chromatography, and electrochemistry are some of the methods used to identify Cr(VI) ions. These are promising, but they come at a premium price, which makes them difficult for underdeveloped countries to afford. Several publications have been published in the last several years for the detection of constructive Cr(VI) ions using cost-effective and colorimetric approaches [17,18]. Various adsorbents are available including Biochar [19], MOF [20], activated carbon [21], nanocomposite [22,23], silica gel [24], and superparamagnetic nanoparticles [25] to eliminate Cr (VI). Recent research has focused on developing a novel conjugate adsorbent based on a particular ion at an optimal pH state is significant [26]. Nowadays, the exchanged materials are preferred adsorbents due to their low cost, ease of handling, high sensitivity, physical and chemical stability, and onsite application feasibility [27]. As a result, developing these materials for environmental remediation while using a simple and cost-effective detection method remains a major challenge in materials science and environmental technology [28]. In more recent studies, X zeolites containing the transition metals via ion exchange have attracted the most attention, especially those exchanged by copper [29]. As a result of their superior adsorbent properties, the latter have found many other industrial applications based on adsorption systems [30]. In addition, the various studies realised on zeolites used industrially show that they do not present any danger for health. Several papers on Cr(VI) have been published in recent years, these include the different materials. But a published review [31] indicates that there is limited work focused on the removal of this heavy metal by zeolite and there are no papers on the removal of Cr(VI) by exchange zeolite.

The study aim is to modify X zeolite (NaX) with copper at different rates. The samples were analysed by different techniques and utilised for removing Cr (VI) from the aqueous solution. Various parameters that have an impact on the removal of heavy metals, e.g. pH, contact time, chromium concentration, temperature, and ionic strength, were investigated. Special attention was accorded to the study of the Cr (VI) adsorption mechanism on the exchanged zeolites through kinetic study, Boyd and D-R model, thermodynamic parameters, and activation energy.

2. Experimental

2.1. Materials

X zeolite was supplied by CAECA society with Si/Al = 1.210. The exchange was effected by stirring 1000 mg of NaX in 50 ml solution of copper chloride (various concentrations) for 24 hours. The sample was rinsed and overnight dried at 353 K. The exchange rate was

Table 1. Experimental conditions of the exchange operation.

Zeolites	Copper source	Initial concentration of [Cu ²⁺] (mol L ⁻¹)	Stirring time (h)	pH filtrate
NaX	CuCl ₂ 2 H ₂ O	0		-
Cu(51)X		0.020	24	5.8
Cu(75)X		0.080		4.5

obtained from the analysis of the Cu²⁺ ion of the zeolites using a Perkin-Elmer Precisely Analyst 400 atomic absorption spectrophotometer. A Cu(x)X sample signifies X zeolite exchanged by Cu²⁺, where x is the exchange rate. For example, Cu(51)X signifies that 51% of the Na⁺ of the zeolite is exchanged with Cu²⁺. The condition of the modification is shown in Table 1.

2.2. Characterisations

Si/Al ratio and formula of a unit cell of zeolites were found using X-ray energy dispersive spectroscopy (EDX) attached to SEM. The specific surface area was investigated by N₂ adsorption-desorption isotherms at 77 K utilising a Micromeritics ASAP 2020 instrument. The Scanning Electron Microscope was investigated to find morphology of solids zeolitic by a JEOL, JSM-6360, Japon. Fourier transform infrared (FTIR) spectra were dispersed in KBr and compressed into pellets containing zeolites samples in the 4000–400 cm⁻¹ range using Shimadzu 1240 FT-IR spectrometer.

2.3. Adsorption procedure

Potassium chromate (K₂CrO₄) was the source of Cr(VI). The adsorption procedure was done by mixing 0.02 g of zeolite with 20 mL of Cr (VI) solution. The mixture was stirred in a thermostat bath, centrifuged, and analysed. Various parameters were considered such as contact time, pH, temperature, pollutant concentration, and ionic strength. The adjustment of the pH was realised by the addition of NaOH (0.1 N) and HCl (0.1 N). The experimental conditions were grouped in Table 2.

Analytical method: In a slightly acidic solution, hexavalent chromium reacts with diphenylcarbazide to give a violet-red colour that can be determined by absorption spectrometry. 0.2 g of 1–5 diphenylcarbazide chemically pure with 100 mL ethyl alcohol at 95° and 400 mL sulphuric acid solution (10%) [32]. UV-Vis Shimadzu 1240 spectrophotometer was used to measure the red-violet colour generated after 5–10 minutes at λ = 540 nm.

Table 2. Experimental conditions for Cr (VI) adsorption.

Parameters	Conditions
pH	pH: 4, 6, 8, 10. C = 20 mg L ⁻¹ ; T = 25°C; t = 120 min.
Contact time	t: 3, 5, 10, 20, 40, 60, 120, 240, 360, 480 min; C = 10, 20 and 40 mg L ⁻¹ ; pH = 10; T: 25, 40, 55°C.
Concentration of Cr (VI)	C: 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80 mg L ⁻¹ ; t = 120 min; pH = 10; T: 25, 40, 55°C.
Ionic strength	NaCl, KCl, CaCl ₂ , Na ₂ CO ₃ , Na ₂ SO ₄ ; Concentration of Salt 0.1 mol L ⁻¹ ; C _{Cr(VI)} = 80 mg L ⁻¹ ; t = 120 min; pH = 10; T: 25°C.

Table 3. Theoretical approach.

No	Parameters	Equation	References
1	Adsorbed quantities	$Q_e = (C_i - C_e) \times \frac{V}{m} Q_e$: adsorption capacity; C_i : Initial concentration of Cr(VI); C_e : Equilibrium concentration; V : Volume of Cr(VI) solution; m : Mass of zeolithe.	/
2	Error	$E(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{ Q_{exp} - Q_{cal} }{Q_{exp}}$ N: Number of experiments performed; Q_{exp} : experimental adsorbed quantities; Q_{ecal} : Adsorbed quantities calculated with model equation	/
3	Pseudo-first-order	$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1 t}{2.303}$ Q_t : amount adsorbed at time t (mg g^{-1}); Q_e : adsorption capacity at equilibrium (mg g^{-1}); K_1 : pseudo-first-order rate constant (min^{-1}); t : contact time (min).	[48]
4	Pseudo-second-order	$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} k_2$ ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$): pseudo-second-order rate constant of adsorption. $h = k_2 \cdot Q_e^2 h$: initial adsorption rate	[49]
5	Intraparticle diffusion	$Q_t = K_{id} t^{1/2} + C K_{id}$ ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$): intraparticle diffusion rate constant; C : constant	[50]
6	Boyd model	$B_t = -0.4977 - \ln(1 - \frac{Q_t}{Q_e})$	[51]
7	Langmuir	$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} K_L$ (L mg^{-1}): parameter related to affinity; Q_m (mg g^{-1}): amount required to fill a monolayer;	[52]
	Freundlich	$\log Q_e = \log K_F - \frac{1}{n} \log C_e K_F$ (L g^{-1}): parameter in relation to adsorption capacity; $1/n$: parameter to adsorption intensity.	[53]
8	Dubinin-Raduchkevich	$Q_e = Q_D \exp(-\beta \epsilon^2) Q_D$: maximum adsorption capacity (mol g^{-1}); ϵ : polanyi potentile (kJ mol^{-1}); β : constant of energy adsorption ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$) E : free energy (kJ mol^{-1}), with $E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$	[54]
9	Van't Hoff equation	$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$ (kJ mole^{-1}): enthalpy; ΔS ($\text{J mole}^{-1} \text{K}^{-1}$): entropy; T (K): temperature; R ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$): gas constant; K_d : distribution coefficient (L g^{-1}), given by $K_d = \frac{Q_e}{C_e}$	[55]
10	Gibbs energy	$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$	[55]
11	Arrhenius equation	$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ k_2 : rate constant; E_a : activation energy in kJ mol^{-1} ; T : temperature in Kelvin; R is the gas constant ($=8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$); A : Arrhenius factor	[56]

2.4. Theory approach

Formulas and different models used in this paper are grouped in Table 3

3. Results and discussion

3.1. Characterisation

3.1.1. EDX analysis

Unit cell formula and ratio Si/Al values of different zeolites are presented in Table 4. The Si, Al, and O are the most components of the zeolite. The Si/Al ratios obtained are the same for all samples and these values are in the range of X zeolite. In addition, the number of Cu cations in unit cell increases with the exchange rate.

Table 4. Unit cell formula and Si/Al ratio values of different zeolites.

Zeolites	[Na ⁺] cations/ unit cell	[Cu ²⁺] cations/ unit cell	Unit cell formula	Si/Al
NaX	87.0	0	Na ₈₇ (AlO ₂) ₈₇ (SiO ₂) ₁₀₅ 250H ₂ O	1.21
Cu(51)X	42.6	22.2	Cu _{22.2} Na _{42.6} (AlO ₂) ₈₇ (SiO ₂) ₁₀₅ 200H ₂ O	1.24
Cu(75)X	21.8	32.6	Cu _{32.6} Na _{21.8} (AlO ₂) ₈₇ (SiO ₂) ₁₀₅ 185H ₂ O	1.20

3.1.2. Scanning electron microscopy

The SEM results are presented in Figure 1. An examination of the images shows that the NaX zeolite particles (Figure 1-NaX) are square bipyramids of cubic crystallites with diameters ranging from 6 μm to 12 μm . The same morphology was reported by Hanim et al [33]. For the exchanged zeolites, the morphology is reserved, so the replacement of Na by copper in the zeolite framework does not affect the structural properties. The same result was found by Hammoudi et al. [34].

3.1.3. Textural analysis

Adsorption-desorption of N₂ on Cu(75)X is presented in Figure 2. The curves reveal that the isotherm is similar to type I from Brunauer et al. classification [35] with a minimum contribution of type II. The type I isotherm is characteristic of microporous materials with important adsorption. The combination of I + II isotherms is characteristic of micropore filling followed by multilayer adsorption on an external surface. The observed hysteresis curl is characteristic of microporous adsorbents with sheets related to one another in a more or less rigid way and between which a capillary condensation can occur. The textural parameters of NaX and exchanged zeolites are summarised in Table 5. The specific surface decreases with the exchange rate. It decreases from 400 to 60 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ for NaX and Cu(75)X, respectively. The same evolution was observed for the pore volume. Awual et al [36]. were observed the same evolution when the NCA was functionalised by DHDM. This may be explained by the presence of Cu ions in significant quantities at places inside the cages, so the zeolite's pore access might be partially blocked, causing a reduction in the volume and surface area. As result, the degree of exchange has a substantial impact on the micropore volume of Cu-exchanged zeolites.

3.1.4. FTIR analysis

The FTIR spectrum of X zeolite (Figure 3-NaX) indicates the presence of all bands relative to the characteristics vibration of X zeolite. The stretch and bending of the water adsorbed (H-O-H) are at 3480 and 1640 cm^{-1} , respectively [37]. The antisymmetric stretching of Si-O-Al (T-O) bonds (where T = Si or Al) appears at 983 cm^{-1} bands. The band at 757 cm^{-1} is related to the S4R ring's vibrational mode (T-O-T), while the band at 563 cm^{-1} is related to symmetrical elongation due to the presence of double-six rings (D6R) [38]. After exchange (Figure 3-Cu(75)X) all characteristic bands of X zeolite have decreased in intensities, which may be attributed to the introduction of Cu²⁺ into the framework structure. The band at 3513, 3440, and 3344 cm^{-1} are attributed to adsorbed water after exchange reaction. The bands at 983, 757, 681, 563, and 467 cm^{-1} were shifted to 1027, 790, 704, 600, and 452, respectively. The displacement of these bands is assigned to the rearrangement of the T-O in zeolite structure caused by the replacement of two molecules of Na⁺ by one molecule of Cu²⁺.

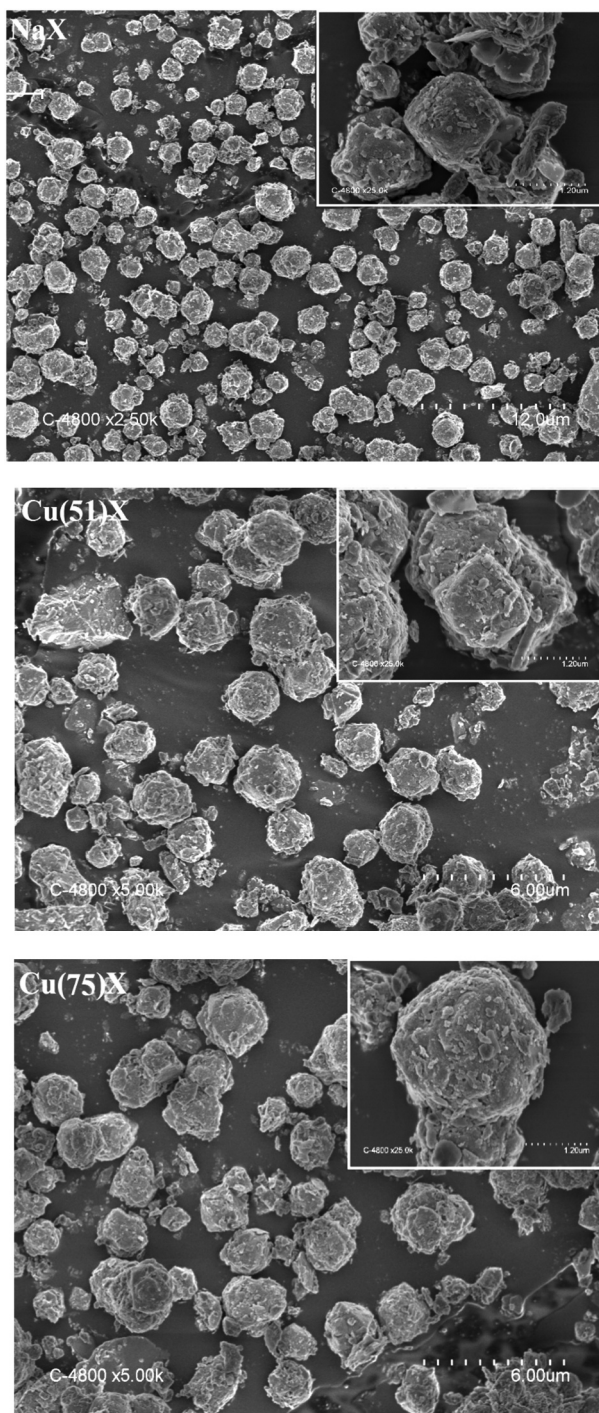


Figure 1. SEM images of NaX, Cu(51)X, and Cu(75)X.

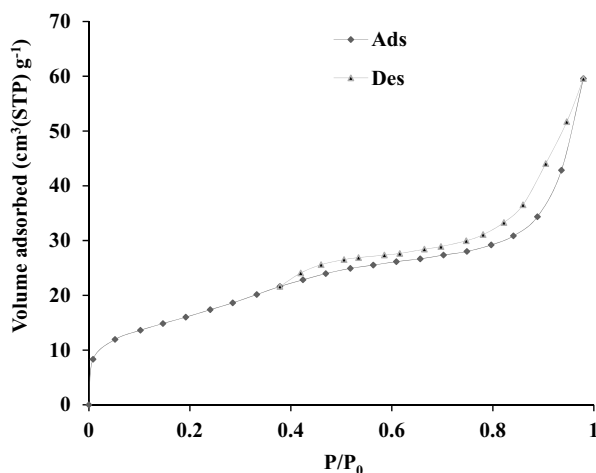


Figure 2. Nitrogen Adsorption-desorption of Cu(75)X at 77 K.

Table 5. Textural parameters of NaX and exchanged zeolites.

Zeolites	pore volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Pore size (\AA)	Surface area A_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
NaX	0.198	1.838	400
Cu(51)X	0.127		240
Cu(75)X	0.052		60

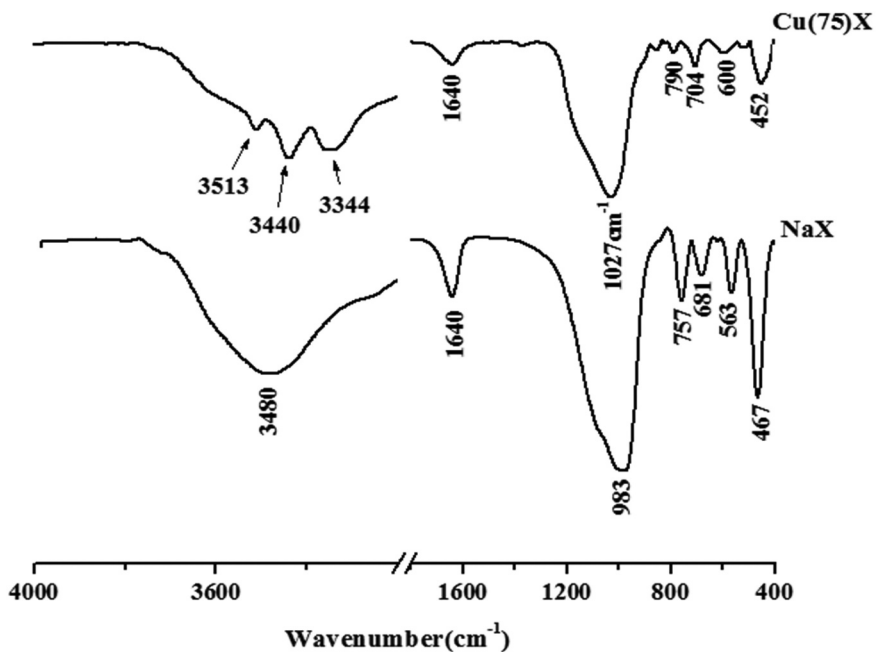


Figure 3. FTIR spectra of NaX and Cu(75)X.

3.2. Chromium hexavalent adsorption

3.2.1. Effect of pH

Figure 4 illustrates the pH impact on adsorption of Cr(VI) by different zeolites. The removal capacity is best at pH = 10 for all materials. For example, for Cu(75)X, at pH 4 and 10, it is 0.48 and 2.72 mg g⁻¹, respectively. The Cr(VI) adsorption depends on pH due to changes in both the metal speciation in solution and the nature of the surface [39].

In general, the Cr(VI) species may be found in a variety of forms, including H₂CrO₄, HCrO₄⁻, CrO₄²⁻ and Cr₂O₇²⁻ in the solution according to pH (Figure 5) [40]. From pH 7.0 to 10.0, Cr(VI) can be adsorbed with CrO₄²⁻ species on the surface of zeolite (Cu²⁺) via electrostatic interaction. From 4.0 to 6.0, in this pH range, the adsorption of Cr(VI) is inhibited by the competition between Cr₂O₇²⁻, HCrO₄⁻ and H⁺ ions, resulting a decrease in Cr(VI) adsorption.

3.2.2. Kinetics

The maximal sorption efficiency and kinetics of the conjugate adsorbent are determined by a sufficient contact time. As a result, the maximum Cr (VI) sorption efficiency under ideal conditions was determined by calculating the equilibrium contact duration.

The amount adsorbed of different materials at various times at 25°C is given in Figure 6a. The adsorbed quantity is very fast during the first 10 minutes, beyond which the adsorption capacity increases, after the adsorbed quantities become constant, and equilibrium is reached after 120 min. The increasing of contact time with a gradual increase in adsorption amount was observed by Kamel et al [41]. The impact of temperature on the kinetics study is shown in Figure 6b. It observed that the temperature rise decrease the amount of adsorption. It is 2.6 mg g⁻¹ at 25°C and 1.1 mg g⁻¹ at 55°C. The effect of Cr(VI) concentrations in kinetic is given in Figure 6. The result indicates that adsorption capacity increases with the concentration of adsorbate.

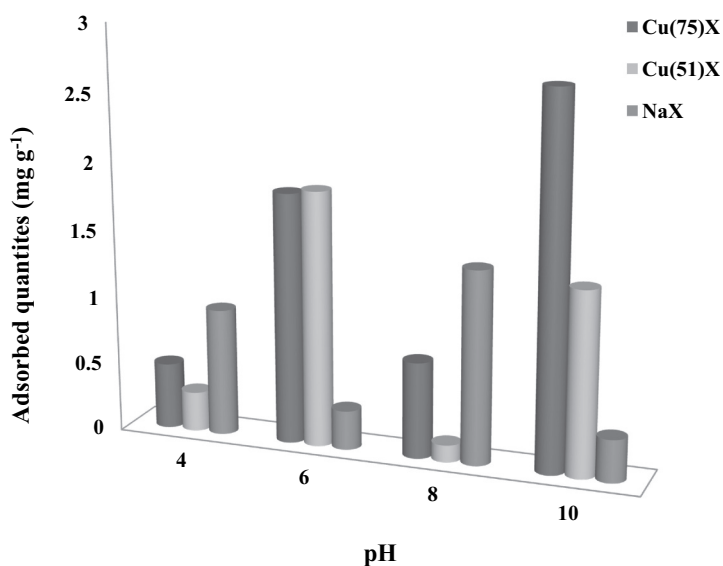


Figure 4. pH effect of Cr(VI) adsorption on NaX and exchanged zeolites. [Dose = 1 g L⁻¹; C = 20 mg L⁻¹; T = 25°C; t = 120 min].

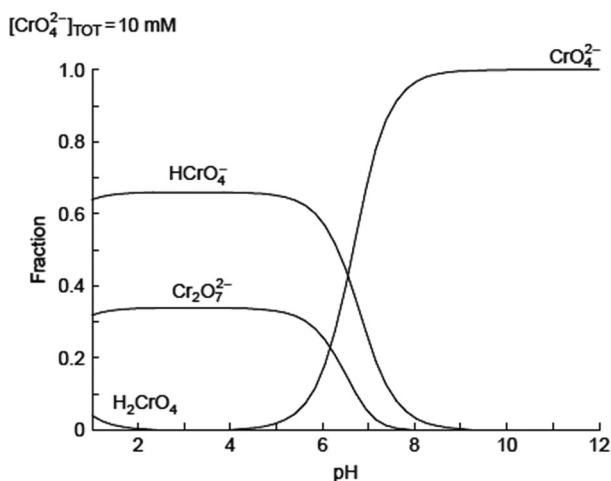


Figure 5. Diagram of Cr(VI) forms vs. pH.

The retention rate of Cr(VI) can be described using different models. Table 6 summarises the findings. The Pseudo-first-order model is not adequate, since the coefficients of determination R^2 are less than 0.97 for most samples. Furthermore, the theoretical and experimental adsorbed quantities vary significantly. The pseudo-second-order model is the most appropriate with $R^{-1} \geq 0.99$ and the estimated ($Q_{e\text{cal}}$) and experimental ($Q_{e\text{exp}}$) adsorbed amounts are identical. Ghorbani et al. [42] have the same evolution. The initial velocity, h , increases with the exchange rate and is 0.314 and $0.044 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ for Cu (75)X and NaX, respectively. But when the temperature rises from 25 to 55°C , the velocity decreases, this evolution was observed for Cu(75)X. The velocity h is best for a concentration of 20 mg L^{-1} , this indicates that the initial velocity, h , is influenced by the increased concentration.

3.2.3. Isotherms at equilibrium

When both phases are in equilibrium, the sorption isotherm analyzes the link between the concentrations of metal ions in the solution and the quantity of metal ions adsorbed on the solid phase. It should also be noted that the sorption isotherm was studied using a batch technique. Figure 7 shows the NaX and Cu(x)X adsorption isotherms at 25 , 40 , and 55°C . According to Gile et al classification [43], the NaX zeolite adsorption isotherms are type L. The initial curvature of L-curve shows that the pollutant has a high affinity for the surface, while the slope falls steadily with a rise in concentration. For all samples, the amount adsorbed reduces as the temperature rises, so does molecular mobility, which reduces contact time between solid's binding sites and pollutant [9]. The Cu(75)X adsorbs 9.3 mg g^{-1} at 25°C and 5 mg g^{-1} at 55°C . The results are confirmed with the kinetic study of Cu(75)X at different temperatures.

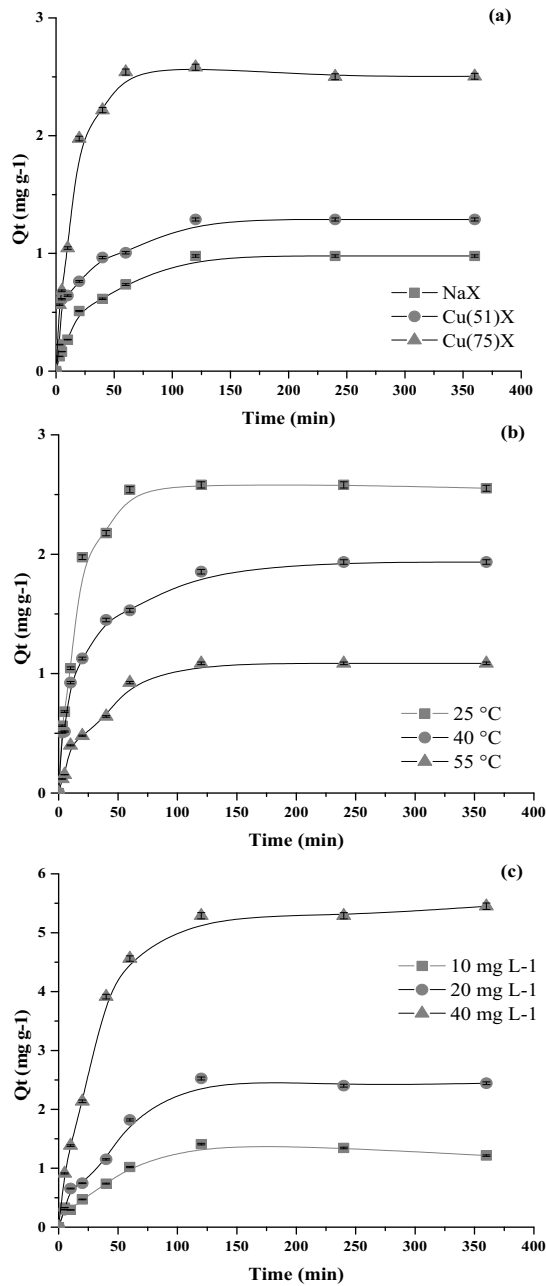


Figure 6. Evolution of the adsorbed quantity of Cr(VI) by NaX and exchanged zeolites as a function of time (a): [Dose = 1 g L^{-1} ; pH = 10, C = 20 mg L^{-1} ; T = 25°C], temperature (b): [Dose = 1 g L^{-1} ; pH = 10, C = 20 mg L^{-1}], and concentration (c): [Dose = 1 g L^{-1} ; pH = 10, T = 25°C].

Table 6. Kinetic parameters of Cr(IV) adsorption on zeolites.

Zeolites	T (°C)	C (mg L ⁻¹)	Pseudo- first order model				Pseudo-Second order model				Intraparticle diffusion model		
			Q _{eexp} (mg g ⁻¹)	Q _{ecal} (mg g ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	Q _{ecal} (mg g ⁻¹)	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	K _{id} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	R ²
NaX	25	20	0.978	0.893	0.021	0.968	1.060	0.039	0.044	0.997	0.068	0.198	0.985
Cu(51)X			1.288	0.953	0.023	0.857	1.342	0.059	0.107	0.998	0.075	0.442	0.917
Cu(75)X			2.581	2.667	0.064	0.961	2.591	0.047	0.314	0.998	0.170	0.189	0.975
Cu(75)X	25	20	2.581	2.667	0.064	0.961	2.591	0.047	0.314	0.998	0.170	0.189	0.975
		40	1.854	1.462	0.028	0.935	2.020	0.036	0.148	0.999	0.125	0.590	0.935
		55	1.086	1.062	0.028	0.951	1.183	0.034	0.047	0.995	0.055	0.246	0.936
Cu(75)X	25	10	1.409	1.343	0.018	0.971	1.366	0.031	0.058	0.981	0.100	0.025	0.916
		20	2.581	2.667	0.064	0.961	2.591	0.047	0.314	0.998	0.170	0.189	0.975
		40	5.288	5.420	0.032	0.993	5.917	0.007	0.233	0.996	0.284	2.212	0.996

3.2.4. Affinity

The affinity of Cr(VI) at 25°C is presented in Figure 8. The sequence can be written as follows: Cu(75)X > Cu(51)X > NaX. The same evolution was obtained at 40 and 55°C. Cu (75)X has the adsorption capacity 2.1 greatest to X zeolite. This ability is due that this material contains large amounts of copper cations. In addition, the results are in agreement with the exchange rate.

3.2.5. Comparison with other materials

The maximum sorption capacity of the conjugate adsorbent for Cr (VI) was compared with other forms of adsorbents described in the literature to evaluate the sorption capacity level of the conjugate adsorbent. Table 7 shows that the adsorbents prepared in this study have comparable. The high sorption capacity of the exchanged zeolite is due to the large pore volume and the presence of copper introduced by the exchange. In addition, the presence of cavities in the structure permits the penetration of heavy metals where the sorption capacity at equilibrium increased compared to other forms of materials.

3.2.6. Modelling of experimental isotherms

The experimental isotherms were fitted using a variety of models. Table 8 summarises the results. The Langmuir model cannot describe the adsorption isotherms because the values found were insignificant. However, the Freundlich model adequately describes the data because of the R² for all samples (R² ≥ 0.99). In addition, the average relative error (E) is extremely low, with an average of about 8.3%. This isotherm is related to multi-layer adsorption with a non-uniform distribution of heating adsorption and affinity on the heterogeneous surface. The D-R model (Table 3) can be applied to describe the adsorption mechanism. The energy (E) values of chemical interaction and ion exchange mechanism are in the interval of 8–16 kJ mol⁻¹. For physical adsorption, it is under 8 kJ mol⁻¹ [44]. All energy numbers calculated from the D-R model are below 8 kJ mol⁻¹, consequently, the adsorption process appears physically, for Cu(75)X the energy value is 0.101 kJ mol⁻¹ at 25°C. The most appropriate model was illustrated with the best material in Figure 8. This later shows that the amount determined by the model coincides with the experimental data.

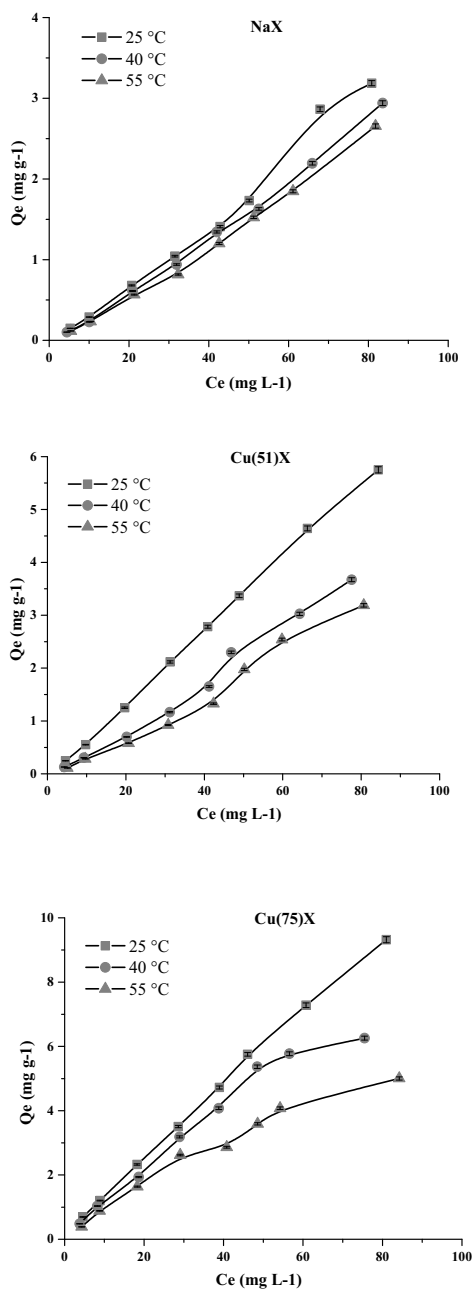


Figure 7. Adsorption isotherms of Cr(VI) by NaX and exchanged zeolites, at 25, 40, 55°C. [Dose = 1 g L^{-1} ; pH = 10; t = 120 min].

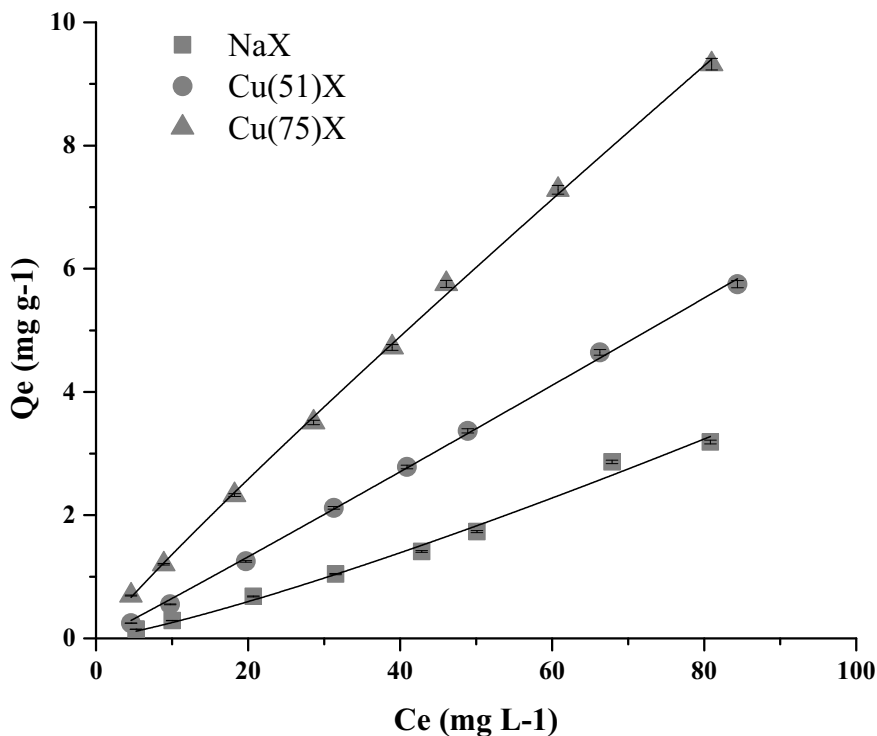


Figure 8. Adsorption affinity of NaX and Cu(x)X at 25°C. Experimental data (—); Frenlich model (▲●■). [Dose = 1 g L⁻¹; pH = 10; T = 25°C; t = 120 min].

3.2.7. Effect of ionic strength

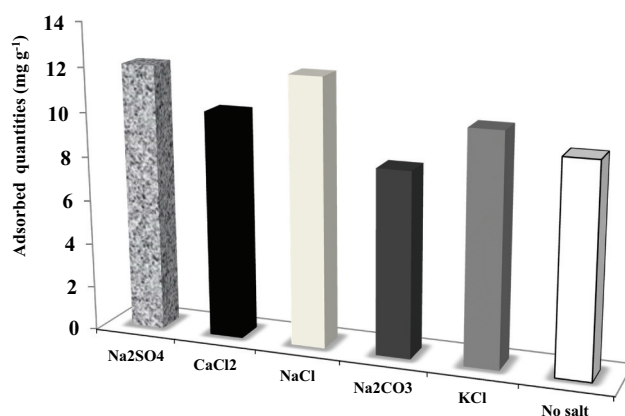
Industrial wastewater contains a lot of salt ions, such as NaCl, KCl, Na₂SO₄, Na₂CO₃, and NaHCO₃. The effect of salts on the adsorption capacities of the best material, Cu (75)X, was studied and is presented in Figure 9. The impact of the coexistence of anions on the amount adsorbed reveals that the anion (CO₃²⁻) has an inhibiting effect, an influence on the adsorption process due to their higher binding energy, and affinity for the zeolitic material [44]. It decreases 9.3 to 8.3 mg g⁻¹, for NaCO₃²⁻. For the other salts, the adsorbed quantities increase. The presence of NaCl, KCl, CaCl₂, and Na₂SO₄²⁻ increases the Cr(VI) adsorption because the cations Na²⁺, Ca²⁺, and K⁺ interact with the zeolitic material.

Table 7. Comparison of the adsorbed amount of Cr(IV) with different adsorbents.

Materials	Adsorbed quantities (mg g ⁻¹)	References
Manganese oxide-coated sand grain (MOCSG)	0.23	[57]
MOF	44	[58]
Data carbon/AlOOH composite	25.64	[59]
Polyaniline-coated electrospun adsorbent membrane	15.10	[60]
Magnetic mesoporous silica	39.30	[61]
Quartz sand Al-layered double hydroxides	1.43	[62]
Cu(75)X	9.32	This study

Table 8. Langmuir and Freundlich models linearisation parameters.

Zeolites	T (°C)	Langmuir model					Freundlich model				D-R model		
		Q_{mexp} (mg g ⁻¹)	Q_{mcal} (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R ²	E (%)	K_F	n	R ²	E (%)	Q_D (mol g ⁻¹)	E (kJ mol ⁻¹)	R ²
NaX	25	3.187	-	-	0.879	-	0.222	0.887	0.996	4.702	2.248	0.061	0.967
	40	2.941	-	-	0.785	-	0.017	0.867	0.998	3.472	2.297	0.058	0.999
	55	2.656	-	-	0.881	-	0.016	0.871	0.998	3.028	2.248	0.053	0.991
Cu(51)X	25	5.750	-	-	0.630	-	0.047	0.912	0.999	2.271	3.378	0.086	0.982
	40	3.672	-	-	0.860	-	0.023	0.855	0.996	5.251	2.018	0.081	0.967
	55	3.187	-	-	0.745	-	0.016	0.827	0.993	8.063	1.619	0.081	0.969
Cu(75)X	25	9.321	47.619	0.005	0.732	63.554	0.166	1.091	0.999	2.060	5.409	0.101	0.961
	40	6.258	22.222	0.013	0.747	90.041	0.152	1.120	0.993	6.063	4.958	0.098	0.991
	55	5.003	12.821	0.024	0.870	121.174	0.126	1.161	0.986	8.362	3.404	0.120	0.991

**Figure 9.** Effect of ionic strength in adsorption capacities of Cr(VI) by Cu(75)X.

3.2.8. Thermodynamic parameters

Table 9 regroups the thermodynamic parameters of Cr(VI) adsorption. Positive values of free energy, ΔG , indicate the non-spontaneity of the process. The free energy values rise with temperature [45] which means that the process becomes less spontaneous with increasing temperature. For example, Cu(75)X, ΔG value increases from 5.119 at 25°C to 6.354 kJ mole⁻¹ at 55°C. The ΔH values are negatives and ΔS are negative, indicating the exothermic nature and order of the adsorption process, respectively.

Table 9. Thermodynamic parameters.

Zeolites	ΔH (kJ mole ⁻¹)	ΔS (kJ mole ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (kJ mole ⁻¹)			R ²
			25°C	40°C	55°C	
NaX	-5.769	-0.047	8.462	9.178	9.656	0.999
Cu(51)X	-22.227	-0.098	6.973	8.443	9.423	0.940
Cu(75)X	-9.610	-0.049	5.119	5.860	6.354	0.994

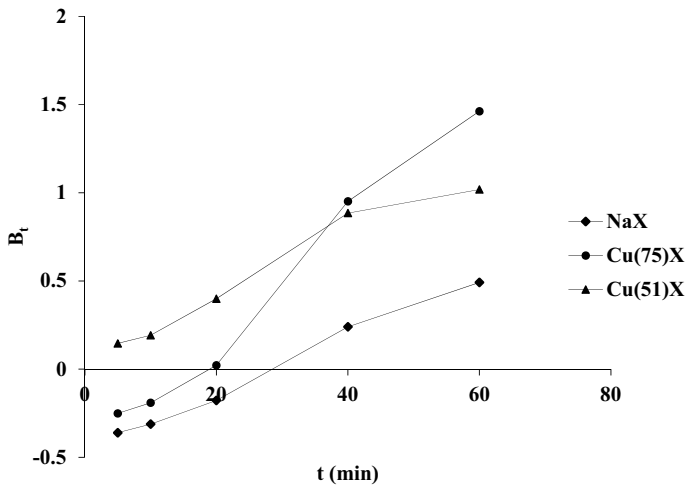


Figure 10. Boyd plots for Cr(VI) adsorption onto zeolites.. [Dose = 1 g L⁻¹; C_{Cr(VI)} = 80 mg L⁻¹; C_{Salt} = 0.1 mol L⁻¹; pH = 10; T = 25°C; t = 120 min].

3.3. Mechanism of interaction

Studying the detection mechanism of inorganic, and bimetallic materials with hexavalent chromium by using different techniques give information about the interactions nature [46]. The intraparticle diffusion kinetic model was used to explore the adsorption mechanism because the pseudo-first-order and pseudo-second-order were unsuitable to detect the diffusion mechanism. After plotting the model's experimental curves, the measured R² values are greater or equal to 0.92, indicating that intraparticle diffusion is adequate. The constant C values for heavy metal adsorption are different from zero (Table 6), this indicates that the external diffusion may be involved, and intraparticle diffusion alone is not a limited step, according to the findings [47]. The Boyd model (Table 3) can help to differentiate between film distribution and intraparticle diffusion. The process will be determined by the intraparticle diffusion mechanism if Boyd's plot is a linear line passing via origin. Figure 10 shows that the graphs are not

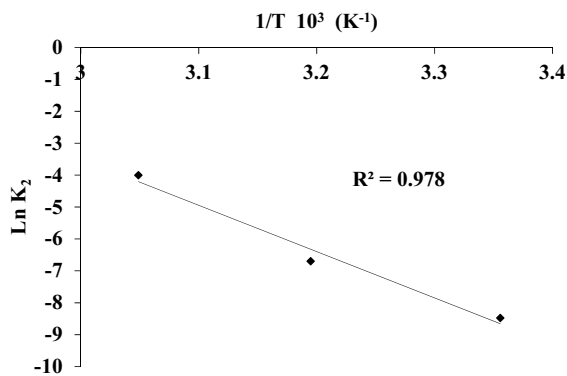


Figure 11. Determination of the activation energy adsorption (E_{ads}).

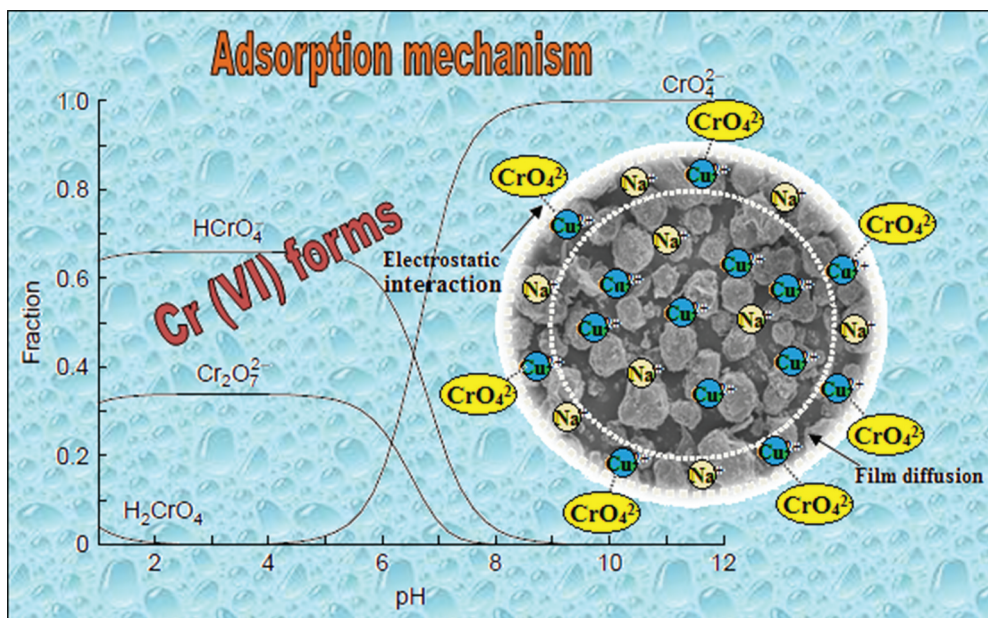


Figure 12. Adsorption mechanism of Cr(VI) on exchanged zeolite.

a straight line and do not intersect with the origin, indicating that the removal of Cr (VI) is guided by film diffusion. In general, the adsorption process is controlled by external mass transfer in systems [44] with low stirring (200 rpm), small substrate concentration (80 mg L^{-1}), small adsorbent particle size, and increased affinity for a pollutant to the sorbent. In addition, the activation energy E_a was found utilising the Arrhenius equation (Table 3). When the plot of $\ln k_2 = f(1/T)$ is linear, $-E_a/R$ (slope) is obtained. The R^2 values acquired are superior to 0.97 (Figure 11). The activation energy value of Cu(75)X is $0.121 \text{ kJ mol}^{-1}$, the results indicate that adsorption Cr(VI) by Cu(75)X is a physical process. These results are confirmed by the D-R model. The pH effect reveals that the Cr(VI) can be adsorbed through electrostatic force between the positively charged of zeolite solid (Cu^{2+}) and the negatively charged of hexavalent chromium (CrO_4^{2-}). The mechanism proposed is shown in Figure 12.

4. Conclusion

X zeolite was exchanged by copper at different rates and applied as an adsorbent to remove Cr(VI) from the aqueous solution. The properties of the adsorbents were determined by physicochemical characterisations. The structure of the solids remains reserved and the morphology is not modified after exchange. Adsorption experiments data clarified that the maximum adsorption capacity of Cr(VI) is reached at a pH of 10. The kinetic study confirms the validity of the pseudo-second-order model with the contribution of external diffusion. The adsorption process was best fitted with the Freundlich model, suggesting that the adsorption of Cr(VI) ions occurred on a heterogeneous surface. The maximum adsorption capacity was 9.30 mg g^{-1} with multilayer coverage. The

electrostatic interaction between CrO_4^{2-} and Cu^{2+} inserted in the zeolite explains the adsorption process of Cr(VI) on the zeolite surface. This result shows that the new microporous adsorbent has contributed to the creation of an effective wastewater treatment method. With such promising results, it is proposed that this simple technology be used to detect and remove Cr(VI) ions from wastewater streams on a large scale. Due to its low cost, this material could be considered in the future as a viable alternative to activated carbon and nanocomposites.

Acknowledgments

The authors acknowledge the significant financial support offered by the General Direction of Scientific Research and Technology Development (DGRSDT, MESRS, Algeria).

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the author(s).

References

- [1] A. Çimen, M. Torun and A. Bilgiç, *Desalin. Water Treat* **53**, 2106 (2015). doi:10.1080/19443994.2013.860881.
- [2] A. Bilgic and A. Cimen, *Int. J. Environ. Anal. Chem* **00**, 1 (2021). doi:10.1080/03067319.2021.1884240.
- [3] X. Shi, Y. Qiao, X. An, Y. Tian and H. Zhou, *Int. J. Biol. Macromol* **159**, 839 (2020). doi:10.1016/j.ijbiomac.2020.05.130.
- [4] M.M. Hasan, M.A. Shenashen, M.N. Hasan, H. Zhad, M.S. Salman and M.R. Awual, *J. Mol. Liq* **323**, 114587 (2021). doi:10.1016/j.molliq.2020.114587.
- [5] Y. Qiu, Q. Zhang, B. Gao, M. Li, Z. Fan, W. Sang, H. Hao and X. Wei, *Environ. Pollut* **265**, 115018 (2020). doi:10.1016/j.envpol.2020.115018.
- [6] L. Zhang, W. Niu, J. Sun and Q. Zhou, *Chemosphere* **248**, 126102 (2020). doi:10.1016/j.chemosphere.2020.126102.
- [7] A. Bilgic and A. Cimen, *J. Fluoresc* **30**, 867 (2020). doi:10.1007/s10895-020-02559-2.
- [8] K. Song, Y. Huang and J. Yang, *Int. J. Environ. Anal. Chem* **1**, 1 (2020).
- [9] N. Kohila and P. Subramaniam, *J. Environ. Chem. Eng* **8**, 104376 (2020). doi:10.1016/j.jece.2020.104376.
- [10] D.C. Prabhakaran, P.C. Ramamurthy, Y. Sivry and S. Subramanian, *Int. J. Environ. Anal. Chem* **1**, 1 (2020).
- [11] X. Peng, Z. Yan, L. Hu, R. Zhang, S. Liu, A. Wang, X. Yu and L. Chen, *Int. J. Biol. Macromol* **155**, 1184 (2020). doi:10.1016/j.ijbiomac.2019.11.086.
- [12] M. Rabiul Awual, M. Munjur Hasan, T. Ihara and T. Yaita, *Microporous Mesoporous Mater* **197**, 331 (2014). doi:10.1016/j.micromeso.2014.07.005.
- [13] M.R. Awual, *J. Mol. Liq* **284**, 502 (2019). doi:10.1016/j.molliq.2019.03.157.
- [14] M.R. Awual, I.M.M. Rahman, T. Yaita, M.A. Khaleque and M. Ferdows, *Chem. Eng. J.* **236**, 100 (2014). doi:10.1016/j.cej.2013.09.083.
- [15] A. Bilgiç and A. Çimen, *RSC Adv* **9**, 37403 (2019). doi:10.1039/C9RA05810A.
- [16] M.R. Awual, *Chem. Eng. J* **266**, 368 (2015). doi:10.1016/j.cej.2014.12.094.
- [17] M.R. Awual, M.M. Hasan, M.A. Khaleque and M.C. Sheikh, *Chem. Eng. J.* **288**, 368 (2016). doi:10.1016/j.cej.2015.11.108.
- [18] M.R. Awual, *Chem. Eng. J.* **307**, 85 (2017). doi:10.1016/j.cej.2016.07.110.
- [19] A. Shakya and T. Agarwal, *J. Mol. Liq* **293**, 111497 (2019). doi:10.1016/j.molliq.2019.111497.

- [20] M. Pishnamazi, S. Koushkbaghi, S.S. Hosseini, M. Darabi, A. Yousefi and M. Irani, *J. Mol. Liq.* **317**, 113934 (2020). doi:10.1016/j.molliq.2020.113934.
- [21] A. Kumar and H.M. Jena, *Process Saf. Environ. Prot* **109**, 63 (2017). doi:10.1016/j.psep.2017.03.032.
- [22] S.M. Hosseini Asl, M. Masomi, M. Hosseini, H. Javadian, M. Ruiz and A.M. Sastre, *Process Saf. Environ. Prot* **107**, 153 (2017). doi:10.1016/j.psep.2017.02.012.
- [23] M.R. Awual, M.M. Hasan, M.M. Rahman and A.M. Asiri, *J. Mol. Liq* **283**, 772 (2019).
- [24] A. Çimen, E. Karakuş and A. Bilgiç, *Desalin. Water Treat* **57**, 7219 (2016). doi:10.1080/19443994.2015.1014854.
- [25] A. Bilgiç and A. Cimen, *J. Mol. Liq* **312**, 113398 (2020). doi:10.1016/j.molliq.2020.113398.
- [26] A. Islam, S.H. Teo, M.R. Awual and Y.H. Taufiq-Yap, *J. Clean. Prod* **238**, 117887 (2019). doi:10.1016/j.jclepro.2019.117887.
- [27] M.R. Awual, *Mater. Sci. Eng. C* **101**, 686 (2019). doi:10.1016/j.msec.2019.04.015.
- [28] M.R. Awual and M.M. Hasan, *Microporous Mesoporous Mater* **196**, 261 (2014). doi:10.1016/j.micromeso.2014.05.021.
- [29] L. Xu, C. Shi, Z. Zhang, H. Gies, F.-S. Xiao, D. De Vos, T. Yokoi, X. Bao, M. Feyen, S. Maurer, B. Yilmaz, U. Müller and W. Zhang, *Microporous Mesoporous Mater* **200**, 304 (2014). doi:10.1016/j.micromeso.2014.04.034.
- [30] Q. Ge, M. Moeen, Q. Tian, J. Xu and K. Feng, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **27**, 7398 (2020). doi:10.1007/s11356-019-07412-z.
- [31] M.A. Islam, M.J. Angove and D.W. Morton, *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* **12**, 100267 (2019). doi:10.1016/j.enmm.2019.100267.
- [32] J. Rodier, B. Legube and N. Merlet, *L'analyse de L'eau*, ninth, (Paris: Dunod, 2009).
- [33] S.A.M. Hanim, N.A.N.N. Malek and Z. Ibrahim, *Appl. Surf. Sci* **360**, 121 (2016). doi:10.1016/j.apsusc.2015.11.010.
- [34] H. Hammoudi, S. Bendenia, K. Marouf-khelifa and R. Marouf, *Microporous Mesoporous Mater* **113**, 343 (2008). doi:10.1016/j.micromeso.2007.11.032.
- [35] W.H. Flank, *Adsorptio Exchang with Synthetic Zeolites Principles and Practic* (American C, Washington, 1980).
- [36] M.R. Awual, M.M. Hasan and H. Znad, *Chem. Eng. J.* **259**, 611 (2015). doi:10.1016/j.cej.2014.08.028.
- [37] R.M. Silverstein, F.X. Webster and J.D. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds* (John Wiley, New York, 2005).
- [38] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use* (New York: John Wiley, 1974).
- [39] M.A. Islam, M.R. Awual and M.J. Angove, *J. Environ. Chem. Eng* **7**, 103305 (2019).
- [40] A. Murali, P.K. Sarswat and M.L. Free, *J. Alloys Compd* **843**, 155835 (2020). doi:10.1016/j.jallcom.2020.155835.
- [41] R.M. Kamel, A. Shahat, W.H. Hegazy, E.M. Khodier and M.R. Awual, *J. Mol. Liq* **285**, 20 (2019). doi:10.1016/j.molliq.2019.04.060.
- [42] F. Ghorbani, S. Kamari, S. Zamani, S. Akbari and M. Salehi, *Surfaces and Interfaces* **18**, 100444 (2020). doi:10.1016/j.surfin.2020.100444.
- [43] D. Giles, C.H. MacEwan, T.H. Nakhwa and S.N. Smith Nakhwa, *ChemSoc* **93**, 3973 (1960). doi:10.1039/jr9600003973.
- [44] S.R. Zekavat, F. Raouf and S.S.A. Talesh, *Water Sci. Technol* **82**, 1808 (2020). doi:10.2166/wst.2020.448.
- [45] Y.A.B. Neolaka, Y. Lawa, J.N. Naat, A.A.P. Riwu, M. Iqbal, H. Darmokoeseomo and H.S. Kusuma, *J. Mater. Res. Technol* **9**, 6544 (2020). doi:10.1016/j.jmrt.2020.04.040.
- [46] M.M. Rahman, M.M. Hussain, M.N. Arshad, M.R. Awual and A.M. Asiri, *New J. Chem* **43**, 9066 (2019). doi:10.1039/C9NJ01567A.
- [47] D. Kołodzyńska and K. Araucz, *J. Mol Liq* **315**, 113720 (2020). doi:10.1016/j.molliq.2020.113720.
- [48] J.C. Weber and J. Morris, *J. Sanit.Eng. Div* **89**, 31 (1963). doi:10.1061/JSEDAI.0000430.
- [49] G. Ho and Y.S. McKay, *Process Biochem* **34**, 451 (1999). doi:10.1016/S0032-9592(98)00112-5.
- [50] S. Lagergren, K. Sven and V. Handl, *Royal Swedish Academy of sciences Documents* **24**, 1 (1898).

- [51] R.M.C. Viegas, M. Campinas, H. Costa and M.J. Rosa, *Adsorption* **20**, 737 (2014). doi:10.1007/s10450-014-9617-9.
- [52] I. Langmuir and *J. Am. Soc* **40**, 1361 (1918).
- [53] H. Freundlich, *Zeitschrift Für Phys. Chemie* **57**, 385 (1907).
- [54] L.V. Dubinin and M.M. Radushkevich, *Dokl.Akad. Nauk Sssr* **55**, 327 (1947).
- [55] M.J. Jaycock and C. Waldsax, *J. Colloid Interface Sci* **37**, 462 (1971). doi:10.1016/0021-9797(71)90315-8.
- [56] A.L. Cabrer, M.B. Maple and G. Arrhenius, *Appl. Catal* **64**, 309 (1990). doi:10.1016/S0166-9834(00)81568-7.
- [57] S.A. Chaudhry, T.A. Khan and I. Ali, *J. Mol. Liq* **236**, 320 (2017).
- [58] H. Jalayeri, P. Aprea, D. Caputo, A. Peluso and F. Pepe, *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* **14**, 100300 (2020). doi:10.1016/j.enmm.2020.100300.
- [59] R. Kumar, M. Ehsan and M.A. Barakat, *J. Ind. Eng. Chem* **20**, 4202 (2014). doi:10.1016/j.jiec.2014.01.021.
- [60] Z. Luo, M. Guo, H. Jiang, W. Geng, W. Wei and Z. Lian, *React. Funct. Polym.* **150**, 104552 (2020). doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104552.
- [61] S. Hassanpour, M. Taghizadeh and Y. Yamini, *J. Polym. Environ* **26**, 101 (2018). doi:10.1007/s10924-016-0929-6.
- [62] Y. Tang, X. Liao, X. Zhang, G. Peng, J. Gao and L. Chen, *Sci. Total Environ* **762**, 143094 (2021). doi:10.1016/j.scitotenv.2020.143094.