

Introduction

Le dioxyde de titane (TiO_2) est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène et a trouvé plusieurs applications comme catalyseur dans les réactions de photodégradation tel que la dépollution de l'eau et de l'air. Le TiO_2 est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. Sa non-toxicité et son faible coût présentent par ailleurs des avantages considérables.

L'utilisation du TiO_2 en suspension dans l'eau pose deux problèmes majeurs : la séparation du catalyseur de l'eau traitée et le recyclage du TiO_2 . La taille des particules de TiO_2 étant de l'ordre de 50 nm, le prix requis pour la séparation rend le procédé difficilement rentable à grande échelle.

C'est pour cette raison qu'on cherche à le déposer sur des matériaux à porosité contrôlée. Les principaux avantages de ces derniers sont, d'une part, leur très grande capacité d'adsorption et donc une grande activité catalytique et d'autre part, leur possibilité d'engendrer une sélectivité de taille et de forme.

Dans le présent travail, nous nous proposons de synthétiser et caractériser deux matériaux cristallins microporeux de type aluminophosphates-5 (AFI) à savoir, l' $\text{AlPO}_4\text{-5}$ et le $\text{SAPO}_4\text{-5}$ pour servir de support au photocatalyseur TiO_2 . Nos supports sont synthétisés par voie hydrothermale. Après obtention des supports, des photocatalyseurs ($\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4\text{-5}$ et $\text{TiO}_2/\text{SAPO}_4\text{-5}$) sont préparés en imprégnant le dioxyde de titane, à différent pourcentage, sur les supports synthétisés.

Les solides obtenus sont caractérisées à l'aide de trois techniques ; la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse par adsorption et désorption de l'azote.

Les catalyseurs préparés sont valorisés dans la réaction de photodégradation d'un colorant à savoir, le Carmin Indigo en milieu aqueux.

Ce travail sera articulé en quatre chapitres :

Un premier chapitre qui présente une revue bibliographique sur les aluminophosphates microporeux et leurs dérivés, ainsi que le principe de la photocatalyse hétérogène.

Dans le deuxième chapitre nous exposons le principe de la synthèse hydrothermale des aluminophosphates microporeux et la méthode de préparation des catalyseurs supportés. Les techniques de caractérisation physico-chimiques utilisées dans ce travail sont ensuite présentées.

Le troisième chapitre de ce mémoire reprend les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisations des supports et catalyseurs préparés.

Enfin, dans le quatrième chapitre, le TiO_2 déposé sur les supports aluminophosphates est testé pour évaluer ses propriétés photocatalytiques.

CHAPITRE I :

ALUMINOPHOSPHATES MICROPOREUX

TiO₂ PHOTOCATALYSEUR

1. ALUMINOPHOSPHATES MICROPOREUX:

Un matériau solide est construit à partir d'atomes, liés entre eux par des liaisons chimiques, et un certain volume libre entre ces atomes. Dans une structure poreuse, ce volume libre est supérieur au volume d'une sphère de 0,25 nm de diamètre [1] et se trouve réparti d'une manière ordonnée. Ainsi, les atomes liés entre eux, construisent la charpente et le volume libre représente les pores.

La classification de l'IUPAC définit trois types de porosité [2] :

- ✓ Les pores de diamètre excédant 50 nm appelés macropores.
- ✓ Les pores de diamètre compris entre 2 et 50 nm appelés mésopores.
- ✓ Les pores de diamètre inférieur à 2 nm appelés micropores (ou nanopores).

La présence de micropores dans un matériau a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption (volume libre par unité de masse). Par conséquent, l'adsorption dans les micropores est beaucoup plus grande que sur la surface des mésopores et des macropores.

Les matériaux microporeux sont classés en deux familles :

- Les silicates et aluminosilicates appelés zéolithes
- Les métallophosphates dont les aluminophosphates qui représentent une bonne partie.

1.1. Découverte :

Les aluminophosphates ne sont pas d'une grande abondance à l'état naturel, bien que la combinaison entre les éléments P et Al est assez fréquente dans les produits naturels. L'augelite, la berlininite, l'évansite, la sénégallite, la trolleite, la variscite, la métavariscite et la wavellite représentent les phases minérales aluminophosphates naturelles les plus connues [3, 4]. Ces structures ont été rapportées au 19^{ème} siècle, à l'exception de la métavariscite (1925), la bolivarite (1921) et la sénégallite (1976) [4]. Parmi les composés aluminophosphates naturels, il existe quelques phases microporeuses. C'est le cas de la viscite et la kehoite qui sont analogues à la phase analcine [4].

L'existence de ces structures a ouvert une nouvelle voie de recherche en tentant leur synthèse au laboratoire. En effet, le phosphore comme l'aluminium ou le silicium assume fréquemment une coordination tétraédrique avec l'oxygène. La moyenne des rayons ioniques de l'Al³⁺ (0,051 nm) et de P⁵⁺ (0,035 nm) est voisine de la valeur du rayon ionique de Si⁴⁺ (0,042) [5].

Les premières synthèses en laboratoire de phosphate d'aluminium sont celles de la berlinite et la cristobalite existant déjà à l'état naturel. Par la suite, en 1961, d'Yvoir a mené les premières investigations dans la préparation de nouvelles structures aluminophosphates[6].

Par la suite, R. M Barrer et D. J Marshall [7] ont tenté de substituer le silicium par le phosphore lors d'une synthèse hydrothermale d'aluminosilicates.

La synthèse hydrothermale de phosphates d'aluminium, en présence de métaux alcalins et alcalinoterreux et de cations NH₄⁺, a été proposée par Haseman et al [8,9] et Cole et Jackson [10] en 1950 et par Golub et Boldog en 1976 [11]. Des structures connues (telles que la palmierite, la taranakite, la wavellite et la variscite) et d'autres nouveaux matériaux aluminophosphates cristallins ont été obtenus. Tous ces matériaux ont un rapport molaire Al/P différent de 1. De plus, ces solides contiennent une quantité importante d'eau.

L'étude de la stabilité d'une de ces structures, la taranakite, par diffraction X a montré qu'après déshydratation, ce solide devient amorphe à 125°C.

En 1982, les chercheurs d'Union Carbide Corporation (UCC) publient des résultats sur une nouvelle classe de matériaux cristallins aluminophosphates [12,13]. Ces structures notées AlPO_{4-n} ont été synthétisées sous des conditions hydrothermales douces (pressions autogènes et des températures comprises entre 100 et 250°C où le solvant est l'eau). Leur composition chimique, exprimée en rapport molaire d'oxydes est : Al₂O₃/ P₂O₅ =1,0±0,2.

Leur charpente présente une microporosité dans laquelle les pores sont uniformes avec des diamètres de pores compris entre 3 et 12 Å. La préparation de ces aluminophosphates microporeux ne diffère de celles des autres phosphates d'aluminium que par l'utilisation d'espèces organiques aminées ou des sels d'ammonium quaternaires appelés « agents structurants », qui s'incorporent dans la charpente pendant la synthèse. L'élimination de cet agent structurant libère la microporosité.

La découverte de ces tamis moléculaires aluminophosphates a permis de décrire la structure de certaines phases méconnues telles que l'AlPO_{4-H3} [14], l'AlPO₄₋₁₇ [15], AlPO₄₋₃₁ [16], la VPI-5 (Virginia Polytechnic Institute) [17-19] et beaucoup d'autres.

La famille des AlPO_{4-n} comporte plus d'une vingtaine de structure et de 200 compositions. Certaines possèdent des structures topologiques analogues à celles des zéolithes telles que la chabasite (AlPO₄₋₃₄, 44, 47), l'érianite (AlPO₄₋₁₇), la sodalite (AlPO₄₋₂₀), la gismondite (AlPO₄₋₄₃), la levynite (AlPO₄₋₃₅), la Linde Type A (AlPO₄₋₄₂) et la faujasite (AlPO₄₋₃₅). Alors que beaucoup d'autres sont nouvelles. L'introduction de fluorures [20] ou l'utilisation

de solvants organiques [21] ont été des voies étudiées pour la formation de nouvelles phases aluminophosphates microporeuses. Dans le *tableau 1*, sont regroupées les structures AlPO_{4-n} les plus connues.

Tableau 1 : Types structuraux de tamis moléculaires aluminophosphate AlPO_{4-n} [22].

AlPO _{4-n} (n=)	Type structural	Taille des pores (Å)	AlPO _{4-n} (n=)	Type structural	Taille des pores (Å)
<i>Grande porosité</i>			26	Nouveau	4,3
5	Nouveau	8	33	Nouveau	4
36	Nouveau	8	34	Chabasite	4,3
37	Faujasite	8	35	Levynite	4,3
40	Nouveau	7	39	Nouveau	4
46	Nouveau	7	42	LTA	4,3
<i>Porosité moyenne</i>			43	Gismondine	4,3
11	Nouveau	6	44	Chabasite	4,3
31	Nouveau	6,5	47	Chabasite	4,3
41	Nouveau	6	<i>Très petite porosité</i>		
<i>Petite porosité</i>			16	Nouveau	3
14	Nouveau	4	20	Sodalite	3
17	Erionite	4,3	25	Nouveau	3
18	Nouveau	4,3	28	Nouveau	3

1.2. Nomenclature:

La nomenclature utilisée pour les aluminophosphates microporeux s'appuie sur deux sources :

✓ La nomenclature de l'UCC dans laquelle les aluminophosphates sont notés AlPO_{4-n} où n indique le type structural et il est compris entre 5 et 54.

✓ Le classement issu de la commission de l'International Zeolite Association (IZA) [23] qui attribue un code de trois lettres capitales, à chaque type de charpente zéolithique, basé sur la connectivité des tétraèdres mais indépendant de la composition. Par exemple AlPO₄₋₅ et SAPO₄₋₅ ont des compositions chimiques différentes mais sont tout deux de type AFI (Aluminophosphate Five).

1.3. Éléments de Structure :

Dans les AlPO_{4-n}, la neutralité électrique implique un rapport P/Al égal à un. De plus, les aluminophosphates, comme les zéolithes, obéissent à la règle de Lowenstein [24] : en

environnement tétraédrique, la liaison Al-O-Al est interdite. Ceci implique une stricte alternance des éléments Al et P. Les tétraèdres PO₄⁺ sont liés avec les tétraèdres AlO₄⁻ par des oxygènes communs formant un réseau de cavités et de canaux de dimensions de l'ordre des dimensions moléculaires.

Cet assemblage obtenu par l'association de tétraèdres PO₄ et AlO₄, créent une flexibilité plus importante de la charpente. Plusieurs modèles d'assemblage lors de la synthèse ont été développés sur la base d'observations expérimentales afin de rationaliser la formation de plusieurs structures d'AlPO_{4-n} [25]. Contrairement aux zéolithes, la présence d'atomes d'aluminium cinq ou six fois coordonnés (avec des atomes d'oxygène du réseau mais aussi avec des groupements hydroxyles ou des molécules d'eau) et l'alternance des deux éléments Al et P modifient les symétries des mailles, la nature de l'unité construisant la charpente, les angles et distances de liaison [26].

La diversité de structures des aluminophosphates peut aussi être illustrée par l'existence de matériaux mono- ou bidimensionnels [27]. Dans ce cas, la cohésion des structures n'est plus assurée par des liaisons covalentes Al-O-P mais par des liaisons faibles (le plus souvent des liaisons hydrogène entre un groupe P=O ou P-OH et l'agent structurant).

1.4. Familles dérivées :

L'objectif de la synthèse des aluminophosphates était d'obtenir de nouveaux catalyseurs multifonctionnels. Ainsi, la substitution partielle du phosphore par du silicium dans le réseau AlPO₄ pour créer des sites acides a été proposée dès 1984, donnant naissance aux SAPO_{4-n} [28]. Ces nouveaux matériaux ont précédé de peu les MeAPO-n dans lesquels toute une gamme d'éléments métalliques di- ou trivalents (Me=Co, Fe, Mg, Mn, Zn..) substitue une partie de l'aluminium du réseau AlPO_{4-n} [29-31] et les ElAPO₄ (El=As, B, Be, Cr, Ti, Li, Ga, Ge) [22,29]. Ceci a ouvert la voie à des composés contenant les deux types d'éléments : les MeAPSO_{4-n} et les ElAPSO_{4-n} [22]. La *figure 1* schématise les relations possibles entre les différents matériaux et le *tableau 2* regroupe certains exemples.

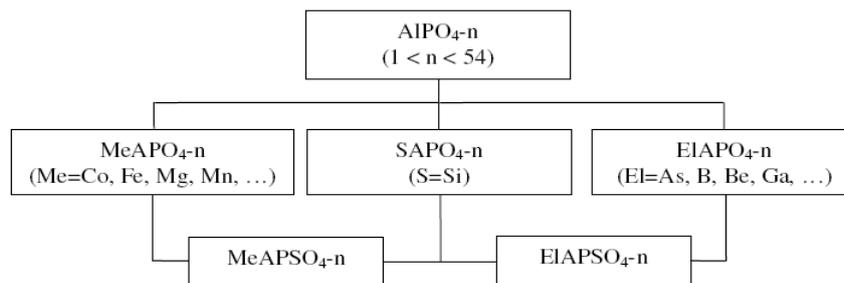


Figure 1 : Familles des AlPO_{4-n} et dérivés proposées par l’UCC

Tableau 2 : Différentes compositions des phases aluminophosphates microporeuses [22].

TO2 T=	Désignation	TO2 T=	Désignation
Si, Al, P	SAPO _{4-n}	Me, Al, P, Si	MeAPSO
Me, Al, P	MeAPO	Fe, Al, P, Si	FeAPSO _{4-n}
Fe, Al, P	FAPO _{4-n}	Mg, Al, P, Si	MgAPSO _{4-n}
Mg, Al, P	MgAPO _{4-n}	Mn, Al, P, Si	MnAPSO _{4-n}
Mn, Al, P	MnAPO _{4-n}	Co, Al, P, Si	CoAPSO _{4-n}
Co, Al, P	CoAPO _{4-n}	Zn, Al, P, Si	ZnAPSO _{4-n}
Zn, Al, P	ZnAPO _{4-n}	Autres éléments	
		El, Al, P	ElAPO _{4-n}
		El, Al, P, Si	ELAPSO _{4-n}

De nombreux éléments ont été introduits en concentrations variables dans la charpente par imprégnation ou échange d’ions. Ces différentes familles dérivées des AlPO_{4-n} ont fait l’objet de nombreuses études sur la caractérisation et la localisation des métaux de transition ainsi que leurs propriétés en tant qu’adsorbants ou catalyseurs [32].

1.5. Propriétés et applications des aluminophosphates microporeux :

Les aluminophosphates microporeux, tels qu’ils ont été définis possèdent des propriétés résultant de certaines caractéristiques très particulières. Ces caractéristiques dépendent de leur type structural et de leur composition chimique. Certaines sont regroupées dans le *tableau 3*.

Tableau 3 : Caractéristiques des aluminophosphates microporeux et leurs dérivés [33]

Dimension des micropores	3 à 12 Å (cycle de 6 à 18 TO ₂)
Surface spécifique	Jusqu'à plusieurs centaines de m ² /g
Volume microporeux	Jusqu'à 0,5 cm ³ /g
Capacité d'échange de cations	0-0,650 meq/g
Stabilité thermique	Certains résistent jusqu'à 1000°C

Ces solides peuvent être utilisés comme tamis moléculaires, échangeurs d'ions, adsorbants ou catalyseurs. Ces propriétés sont associées à l'éventuelle présence de sites acides dans leur charpente et de la taille des pores. En général, les solides utilisés industriellement sont des produits synthétiques car ils ne contiennent pas les impuretés que l'on retrouve dans les phases naturelles.

1.5.1. Propriétés de tamis moléculaires :

Les synthèses des phases AlPO_{4-n} et de leurs dérivés nécessitent la présence d'agent structurant. Les produits obtenus après élimination de l'eau et du structurant organique, généralement par calcination, peuvent être considérés comme des tamis moléculaires potentiels. En effet, les ouvertures des micropores varient de 3 à 8 Å et peuvent atteindre même 12 Å pour les matériaux de type VPI-5.

De plus, les structures AlPO_{4-n} et SAPO_{4-n} résistent bien à la calcination [28] et sont thermiquement stables jusqu'à 1000°C, mais la présence de certains substituants pourrait diminuer cette stabilité thermique [18,34].

1.5.2. L'échange ionique :

Du fait de l'électroneutralité de la charpente, les AlPO_{4-n} ne possèdent pas de propriétés d'échange d'ions mais la substitution d'un ion phosphore par un ion Si⁴⁺ ou de l'aluminium par un ion métallique Me²⁺ dans la charpente crée une charge négative qui doit être compensée par un cation (cation alcalin, alcalino-terreux, ammonium (NH₄⁺) ou ammonium quaternaire (R₄N⁺)). Ce phénomène est à l'origine des propriétés d'échange

d'ions de ces matériaux. Le nombre d'ions échangeables détermine la capacité d'échange. Il en résulte que les aluminophosphates peuvent trouver beaucoup d'applications dans la protection de l'environnement [35]. Ils peuvent intervenir principalement comme adoucisseurs d'eau, en échangeant les ions calcium et magnésium de l'eau contre les ions sodium (remplacement des polyphosphates dans les lessives). Ils peuvent trouver leur application aussi dans les systèmes de rétention des radio-isotopes des effluents nucléaires (décontamination par fixation de Cs⁺ et Sr⁺), dans les procédés d'élimination des ions ammonium des eaux usées (dans les stations d'épuration). Par ailleurs, ils peuvent être utilisés dans les engrais agricoles pour favoriser la libération lente et contrôlée des cations fertilisants.

1.5.3. L'adsorption :

Les similitudes d'affinité chimique, de taille ou de forme entre une molécule et la porosité des différents aluminophosphates, permettent à ces derniers d'être utilisés comme adsorbants sélectifs de molécules. Grâce à leur grande capacité d'adsorption, ces solides trouvent leurs applications dans le domaine de la protection de l'environnement, en catalyse et même dans d'autres domaines tels que l'optique non linéaire et l'électronique moléculaire.

Predescu et al.[36] ont montré la bonne capacité d'adsorption du CH₄ par l'AlPO₄-11 et l'AlPO₄-17 et celle de CO par l'AlPO₄-18. De plus, le SAPO₄-34 échangé au cuivre a montré de bonnes capacités d'adsorption des NO, ce qui lui permet d'avoir des applications en dépollution atmosphérique [37].

Les propriétés d'adsorption et de séparation de l'AlPO₄-5 ont été bien mises en évidence par Newalkar et al.[38] qui ont étudié l'adsorption d'alcane C₆ à savoir, le n-hexane, le 2-éthylpentane, le 2,2-diméthyle butane, le 2,3-diméthyle butane, le cyclohexane et le méthyle cyclopentane et leurs interactions avec la charpente AlPO₄-5.

L'AlPO₄-5 et l'AlPO₄-11 sont également utilisés comme adsorbants pour remplacer les zéolithes dans la séparation du xylène [39-41] ce qui est d'une grande importance industrielle.

Par ailleurs, des études ont montré que l'adsorption de molécules organiques, telles que le n-hexane, l'acétonitrile ou le p-nitroaniline, par l'AlPO₄-5 pouvait donner des matériaux dotés de propriétés intéressantes pouvant trouver leurs applications en optique non linéaire [42].

Récemment, la possibilité d'employer les aluminophosphates microporeux comme adsorbants pour le stockage d'hydrogène a été étudiée par Jhung et al. [43]. Ils ont comparé la capacité

d'adsorption de la molécule H₂ par les solides VPI-5, AlPO₄-5, AlPO₄-11 et AlPO₄-25 et ils ont constaté que cette capacité augmente lorsque la taille des pores diminue. En contre partie, la vitesse d'adsorption diminue avec la diminution de la taille des pores.

Dans le *tableau 4*, sont regroupées les propriétés d'adsorption de molécules de tailles différentes par des structures aluminophosphates microporeuses.

Tableau 4 : Propriétés d'adsorption pour quelques tamis moléculaires AlPO₄-n à P/P₀=0,4 [44]

Molécules d'adsorbat	Diamètre cinétique	Capacité d'adsorptions en cm ³ /100g de solide activé ^(a)			
		AlPO ₄ -5	AlPO ₄ -11	AlPO ₄ -31	AlPO ₄ -17
H ₂ O	2,65	22,0	12,3	11,0	24,5
O ₂ ^(b)	3,46	14,6	8,5	8,2	18,6
n-Butane	4,30	-	8,5	8,6	12,0
Cyclohexane	6,00	14,5	7,0	6,0	0,2
Néopentane	6,20	13,7	2,8	7,8	0,3

(a) : déterminée par gravimétrie après calcination (500-600°C) sous air puis activation à 350°C et 10⁻⁴ torr.

(b) : adsorption effectué à température ambiante sauf pour O₂ où T=-183°C.

1.5.4. La catalyse hétérogène :

Aux propriétés de tamis moléculaire et d'adsorption, s'est ajoutée la possibilité de générer des sites acides ou des propriétés redox par insertion du silicium ou de métaux de transition dans les aluminophosphates microporeux. Doté de toute ces propriétés, ces solides ne cessent de montrer leurs performances catalytiques assurant les deux fonctions de catalyseurs hétérogènes par leur propriétés acides ou redox et de tamis moléculaires permettant une très bonne sélectivité de forme et de taille et un bon contact avec les réactifs grâce à leur texture microporeuse. De plus, leur stabilité thermique leur permet de catalyser des réactions à plus de 500°C. Ces solides ont ainsi remplacé beaucoup de catalyseurs conventionnels liquides ou solides.

La phase AFI, contenant le silicium ou des éléments métalliques (Co, Ni, Mg, Cr, Zn, V..), a montré une bonne activité catalytique dans les réactions d'oxydation sélective d'hydrocarbures [45], dans l'alkylation du toluène par le triméthylbenzène [46] ou pour la conversion du méthanol [47]. Cette dernière réaction a pu être catalysée également par les structures SAPO₄-18 et MeAPO₄-18 (Me=Mg, Zn, Mn et Co) [48,49].

1.6. Insertion des éléments métalliques ou semi-conducteurs dans la structure AlPO_{4-n} :

Une des propriétés des structures aluminophosphates microporeuses est que l'aluminium et/ou le phosphore peuvent être substitués par le silicium pour former un SAPO_{4-n} ou par des métaux pour donner des structures MeAPO_{4-n} ou MeAPSO_{4-n}.

Flanigen et al. [50] ont rapporté la possibilité d'incorporer 13 éléments dans la structure AlPO_{4-n}, dont les éléments de transition Ti, Mn, Mg, Fe, Co et Zn. Depuis, d'autres éléments tels que le chrome (Cr) [51], le vanadium (V) [52] ou encore le Niobium (Nb) [53] et l'étain (Sn) [54] ont été incorporé dans la charpente AlPO_{4-n}. L'insertion de deux, trois et même jusqu'à 6 métaux, dans un même solide de phase AFI a été évoquée par Akolekar [55].

Généralement, l'insertion des ions métalliques dans la structure MeAPO_{4-n} est aléatoire mais dans certaines structures, MeAPO_{4-n}, cet ion se trouve dans des sites cristallographiques bien définis comme c'est le cas pour le MAPO₄₋₄₆ ou le CoAPO₄₋₅₀ [56]. Certaines phases nécessitent la présence du silicium dans la charpente pour que des éléments métalliques puissent être insérés [22].

						Be							
						Mg							
Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	
Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	
Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	

<div style="border: 1px solid black; width: 40px; height: 20px; background-color: #cccccc; margin: 0 auto;"></div> <p>Par substitution isomorphe</p>	<div style="border: 1px solid black; width: 40px; height: 20px; background: repeating-linear-gradient(45deg, transparent, transparent 2px, #cccccc 2px, #cccccc 4px); margin: 0 auto;"></div> <p>Par échange ionique ou imprégnation</p>	<div style="border: 1px solid black; width: 40px; height: 20px; background-color: white; margin: 0 auto;"></div> <p>Non étudié</p>
--	--	--

Figure 2 : Eléments du tableau périodique formant des structures MeAPO_{4-n} ou ElAPO_{4-n} [22,32]

Ces éléments peuvent être incorporés dans la structure AlPO_{4-n} par trois méthodes différentes, imprégnation, échange ionique ou substitution isomorphe. C'est cette dernière qui sera la méthode employée dans notre travail pour insérer le silicium dans une charpente aluminophosphate.

❖ *La substitution isomorphe :*

La substitution est dite isomorphe lorsque, après introduction d'un élément donné, la symétrie de la maille cristalline est conservée et les paramètres de mailles restent proches de ceux de la maille d'origine. Des cristaux mixtes sont ainsi obtenus. Pour ce faire, l'élément métallique est introduit dans le mélange réactionnel avant la cristallisation. Une étape de mûrissement est parfois nécessaire avant l'introduction du structurant organique et l'étape de cristallisation. La substitution peut se faire de trois façons :

Camouflage: l'élément minoritaire a la même charge et un rayon ionique proche de l'élément qu'il va remplacer

Capture: l'élément entre préférentiellement dans un cristal car sa force de liaison est plus importante que celle de l'élément substitué.

Admission: il s'agit de l'entrée d'un ion étranger qui a une force de liaison moins importante que l'élément substitué, car il a soit une charge inférieure soit un rayon ionique plus grand (ou les deux).

1.7. La phase AFI:

Le type structural de l'aluminophosphate choisie pour ce travail est l'AlPO₄₋₅ (AFI). Nous présenterons dans ce qui suit les caractéristiques structurales de cette phase.

❖ **L'AlPO₄₋₅ :**

L'AlPO₄₋₅ de type structural AFI (Aluminophosphate FIve) est le premier type structural aluminophosphate déterminé par Wilson et ses collaborateurs de l'UCC [33]. La maille, de symétrie hexagonale, contient 24 unités tétraédriques, 12 atomes d'aluminium et 12 atomes de phosphore alternés. La charpente est constituée par des anneaux à 4 ou 6 membres liés entre eux formant des canaux cylindriques de 7,3 Å de diamètre. Ces canaux sont limités par des cycles de 12 tétraèdres et orientés parallèlement à l'axe c. Cet assemblage est représenté sur la *figure 3*.

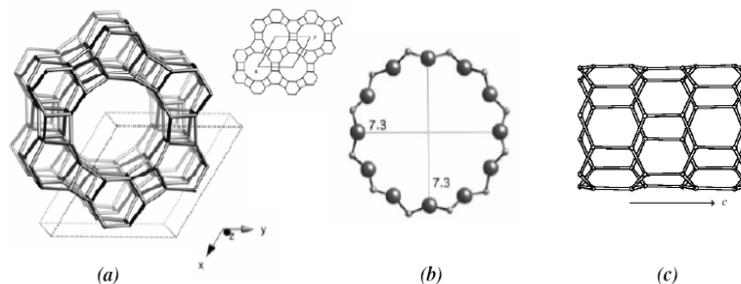


Figure 3 : Structure de l'AlPO₄-5 (a) charpente vue selon [001], (b) anneau à 12 membres (c) canal au long de l'axe C

La composition synthétique de l'AlPO₄-5 est [Al₁₂P₁₂O₄₈].

Les caractéristiques cristallographiques idéales [57] de la maille ainsi que celles déterminées par affinement structural de la structure AlPO₄-5 en présence du tetrapropylammonium (TPAOH) comme structurant [58] sont regroupées dans le *tableau 5*.

Tableau 5 : Caractéristiques cristallographiques de la structure AFI

AlPO ₄ -5 (structure idéale)	Al ₁₂ P ₁₂ O ₄₈ -AFI
Paramètres de maille :	a = b = 13,827 Å ; c = 8,580 Å ; a = b = 90° ; g = 120°
Groupe d'espace :	P6cc
Volume de la maille :	V = 1420,64 Å ³
Densité de la charpente :	D _f = 16,9 T/1000 Å ³
Construction topologique (SBU) :	Unités à 4 ; 6 et 12 segments.
Dimensionnalité des canaux	unidimensionnels
AlPO ₄ -5 (TPAOH)	[(C ₁₂ H ₂₈ N) (H ₂ O) _x (OH)] [Al ₁₂ P ₁₂ O ₄₈]-AFI
Groupe d'espace	P6cc
Paramètres de maille	a = b = 13,726 Å ; c = 8,484 Å ; a = b = 90° ; g = 120°
Volume de la maille	V = 1384,26 Å ³
Densité de la charpente	D _f = 17,3 T/1000 Å ³
Construction topologique (SBU) :	Unités à 4 ou 6 segments.
Dimensionnalité des canaux	unidimensionnels

2. TiO₂ PHOTOCATALYSEUR :

2.1. Photocatalyse hétérogène :

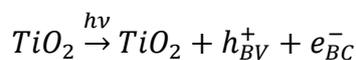
Les recherches relatives à la photocatalyse ont commencé au début des années 1970 [59]. En ce qui concerne les applications dans le domaine de l'environnement, elle a tout d'abord été développée pour le traitement de l'eau. De nombreuses études ont démontré l'efficacité de la méthode sur des familles de composés organiques très différentes telles que les hydrocarbures saturés ou insaturés [60, 61], les composés oxygénés [60, 61], les pesticides [62], les colorants [63], les acides aliphatiques [64, 65], les tensioactifs [66] et divers composés aromatiques [60, 61].

❖ Principe :

Les catalyseurs en photocatalyse sont des semi-conducteurs. Il s'agit des matériaux dont la bande interdite est suffisamment faible pour qu'une excitation d'origine thermique ou photonique permette le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction (figure 4 à gauche).

Cette particularité propre aux semi-conducteurs permet de convertir l'énergie lumineuse en énergie chimique.

Lorsqu'un semi-conducteur est soumis à une irradiation lumineuse, il absorbe les photons qui ont une énergie au moins égale à celle de la bande interdite. Des électrons arrivent alors à s'échapper de la bande de valence et à passer dans la bande de conduction (électron e_{BC}^-) créant par la même des trous positifs dans la bande de valence (les lacunes h_{BV}^+). Le photocatalyseur, par exemple le dioxyde de titane, possède des sites d'oxydation (h_{BV}^+) et des sites de réduction (e_{BC}^-) formant ainsi un système rédox.



Si elles ne se recombinent pas, les deux espèces photogénérées (e_{BC}^- , h_{BV}^+) peuvent migrer vers la surface du catalyseur et agir comme réducteur ou comme oxydant.

La *figure 4* illustre le principe de la photocatalyse dans une réaction de dégradation.

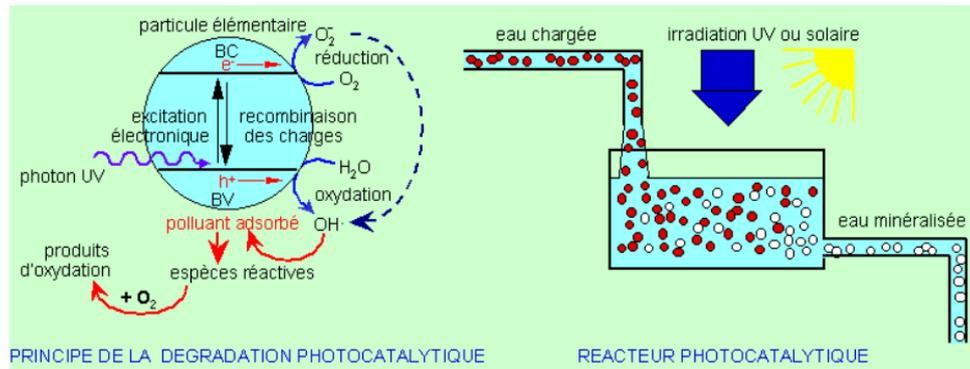


Figure 4 : principe général de la photocatalyse

2.2. Le dioxyde de titane :

Le dioxyde de titane (TiO_2) est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène. D'autres semi-conducteurs ont été testés [67], en particulier ZnO [68, 69], le CdS et GaP ont l'avantage d'absorber, par rapport au TiO_2 , une fraction plus importante du spectre solaire. Malheureusement ces semi-conducteurs sont dégradés pendant le processus photocatalytique. Le TiO_2 , au contraire, est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. Sa non-toxicité et son faible coût présentent par ailleurs des avantages considérables.

❖ Formes allotropiques :

Le dioxyde de titane est présent dans la nature combiné à d'autres oxydes sous trois phases différentes :

- La brookite qui est rhomboédrique avec une structure complexe, difficile à synthétiser en laboratoire et peu abondante,
- le rutile, phase thermodynamiquement stable, a un réseau tétraédrique de cations. Des octaèdres d'oxygène entourant les cations. Les octaèdres TiO_6 sont liés par des arêtes et des sommets,
- l'anatase, forme métastable, possède également une structure tétraédrique mais avec des octaèdres liés uniquement par des arêtes.

Les formes cristallographiques actives du TiO_2 (l'anatase et le rutile) absorbent la lumière à des longueurs d'onde inférieures à 411 nm [70].

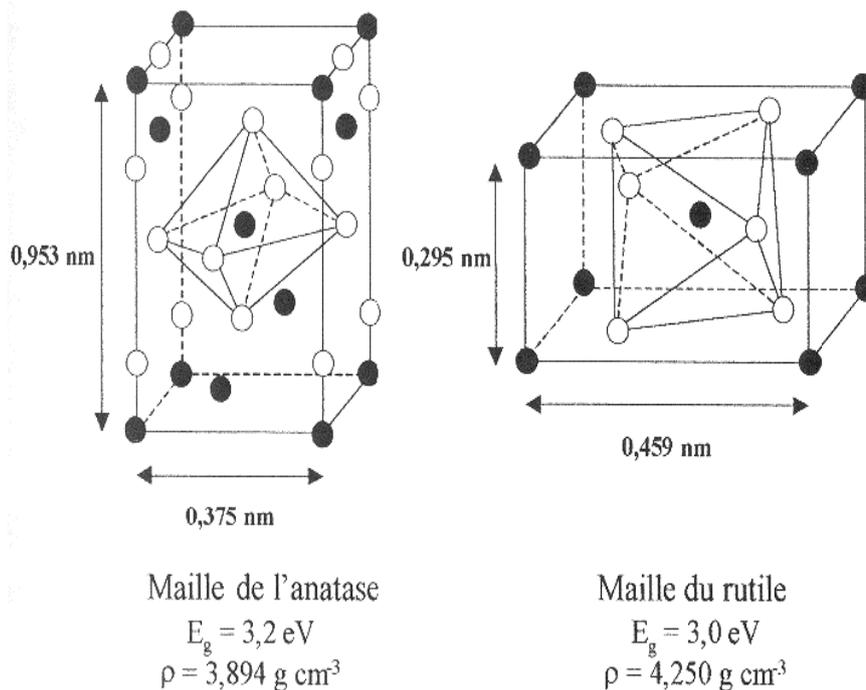


Figure 5: Structures cristallines anatase et rutile du dioxyde de titane (○ O, ● Ti)

La transformation anatase / rutile a lieu entre 875 K et 1000 K. Selon les conditions de préparations, le dioxyde de titane cristallise dans l'une ou l'autre des phases.

2.3. Applications de la photocatalyse:

La photocatalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement: destruction des polluants aqueux [71, 72], purification de l'air [73, 74, 75], récupération des métaux [76, 77], et surtout, plus récemment, obtention de matériaux autonettoyants tels que les surfaces vitrées [78, 79, 80, 81].

➤ Dépollution des eaux :

L'application de la photocatalyse à la dépollution des eaux s'est développée depuis le début des années 1980. De nombreuses études concernant la dégradation de différents familles de composés organiques (alcools, aldéhydes, acides, composés aromatiques,

colorant,...) ont été réalisées. Ces études ont montré que la photocatalyse est effectivement efficace pour la dégradation de composés organiques.

La détoxification des eaux par photocatalyse peut être étendue à très grande échelle pour traiter les rejets industriels ou domestiques ou pour la purification des eaux contaminées [82, 83, 84].

L'application de la photocatalyse à la dégradation des colorants dans l'eau est aujourd'hui bien étudiée. Elle permet une décoloration et une minéralisation totale [85]

➤ Dépollution de l'air :

Depuis quelques années, l'application de la photocatalyse à la dépollution de l'air représente un centre d'intérêt majeur pour les industries et les collectivités. L'étude de la dégradation photocatalytique de polluant gazeux a été étudiée par de nombreuses équipes de chercheurs. Plusieurs composés ont été choisis pour étudier des composés tels que les alcanes, les alcènes, les alcynes [86], les alcools [87], les aldéhydes [88], les composés aromatiques [89].

Dans ce travail on tente à préparer des photocatalyseurs au niveau de laboratoire et à les caractériser, le principe de la synthèse des aluminophosphates et la préparation des photocatalyseurs supportés ainsi que les techniques de caractérisations physico-chimiques seront présentés dans le chapitre qui suit.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt ; *Micropor. Mesopor. Mat.* 58 (2003) 3
- [2] J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pericone, J. D.F
- [3] R. Szostak, *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*; Van Nostrand Reinhold: Toronto, 1989
- [4] J. O. Nriagu, P. B. Moore, *Phosphate Minerals*. Springer-Verlag: New York, 1984
- [5] *Handbook of Chemistry and Physics*, 70th Ed., CRC Press. Inc., F187 (1990)
- [6] F. D'Yvoire, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1961, 1762
- [7] R.M Barrer, D.J Marshall, *J. Chem. Soc.* 1965, 6616
- [8] Haserman et al., *Soil. Sci. Soc Proceed.* 1950, p76
- [9] Haserman et al., *Soil. Sci.* 70 (1950) 257
- [10] Cole, Jackson, *J. Phys. Chem.* 54 (1950) 128
- [11] Golub , Boldog, *Russ. J. Inorg. Chem.* 21 (1976) 45
- [12] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am.Chem. Soc.* 104 (1982) 1146
- [13] S. T. Wilson, B. M. Lok, E. M. Flanigen, *U. S. Patent* 4,310,440. 1982
- [14] J. J. Pluth, J. V. Smith, *Nature.* 318(1985), 165
- [15] J. J. Pluth, J. V. Smith, J. M. Bennett, *Acta Cryst.* C42 (1986) 283
- [16] J. M. Bennett, R. M. Kirchner, *Zeolites.* 12 (1992) 338
- [17] M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder, *Nature.* 331(1988) 698.
- [18] M. E. Davis, C. Sddamaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder, *Zeoliles.* 8 (1988) 362
- [19] M. E. Davis, C. Montes, J. M. Garces, *ACS. Symp. Ser.* 398 (1989) 291
- [20] S. Qiu, W. Pang, H. Kessler, J.L. Guth, *Zeolites.* 9 (1989) 440
- [21] H. Qisheng, X. Ruren, *Chem. Commun.* (1990). 783
- [22] E.M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton, S.T. Wilson. *Pure. Appl. Chem.* 58 (1986) 1351
- [23] C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types Fith Revised Edition*, Elsevier Science, B.V. (2001)
- [24] W. Löwenstein, *Am. Miner.* 39 (1954) 92
- [25] S. Oliver, A. Kuperman, G.A. Ozin, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998) 46
- [26] J.M. Bennett, W.J. Dytrych, J.J. Pluth, J.W. Richardson, J.V. Smith, *Zeolites.* 6 (1986) 349
- [27] A. Tuel, V. Gramlich, C. Baerlocher, *Micropor. Mesopor. Mater.* 56 (2002) 119
- [28] B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *J. Am.*

Chem. Soc. 106 (1984) 609

[29] E.M. Flanigen, B.M. Lok, R.L. Patton, S.T. Wilson, *Proceedings of the 7th International Zeolite Conference, New developments in Zeolite Science and Technology*, Y. Murakami, A. Lijima, J.W. Ward Eds, Elsevier, Amsterdam, 28 (1986) 103

[30] C. A. Messina, B. M. Lok, and E. M. Flanigen, *U. S. Patent* 4,544,143. 1985

[31] S. T. Wilson and E. M. Flanigen, *Eur. Pat. Appl.* 132 (1985) 708

[32] M. Hartmann, L. Kevan, *Chem. Rev.* 99 (1999) 635

[33] A. Azzouz, *Physicochimie des tamis moléculaire*, Ed. OPU 1994

[34] R. H Cartee. *Chem. Rev.* 95 (1995) 987

[35] A. Dyer, *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons, Chichester, 1988, p. 149

[36] L. Predescu, F. H. Tezel, S. Chopra, *Adsorption.* 3 (1996) 7

[37] D. B. Akolekar, S. K. Bhargava, K. Foger, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 94 (1998) 155

[38] B. L. Newalkar, R. V. Jasra, V. Kamath, S. G. T. Bhat, *Adsorption* 5 (1999) 345

[39] D. Barthomeuf, A. Mallmann, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29 (1990) 1435

[40] A. S. T. Chiang, C. K. Lee, Z. H. Chang, *Zeolites*, 11 (1991) 380

[41] C. L. Cavalcante, D. C. S. Azevêdo, I G. Souza, A. C. M. Silva, O. L. S. Alsina, V E. Lima, A. S. Araujo, *Adsorption.* 6 (2000) 53

[42] S. Hayashi, *Micropor. Mesopor. Mater.* 66 (2003) 253

[43] S. H. Jung, H. K. Kim, J. W. Yoon, J. S. Chang, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 9371

[44] R. Malherbe, R.L. Gordeo, J. A. G. Morales, J. O. Martinez, M. C. Gracial, *Zeolites* 13 (1993) 481

[45] P. Concepcion, A. Corma, J. M. Lopez Nieto, J. Prrez-Pariente, *Appl. Catal. A: General.* 143 (1996) 17

[46] E. Dumitriu, C. Guimon, V. Hulea, D. Litic, I. Fechete, *Appl. Catal. A: General.* 237 (2002) 211

[47] G. Lischke, B. Parlitz, U. Lohse, E. Schreier, R. Fricke, *Appl. Catal. A: General.* 166 (1998) 351

[48] R. Wendelbo, D. Akporiaye, A. Andersen, I. M. Dahl, H. B. Mostad, *Appl. Catal. A: General.* 142 (1996) 197

[49] I. L. Franklin, A. M. Beale, G. Sankar, *Catalysis Today.* 81 (2003) 623

[50] E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, J. V. Smith, *Silicalite*, *Nature.* 271 (1978) 512

[51] E. M. Flanigen, B. M. Lok, L. Patton, S. T. Wilson. *US Patent* 4,759,919, 1988

- [52] E. M. Flanigen, R. L. Patton, S. T. Wilson, *Innovation in Zeolite Materials Science; Studies in Surface Science and Catalysis*, Grobet, P. J. Mortier, W. J. Vansant, E. F. Schulz- Ekloff, G. Ed. Elsevier, Amsterdam. 37 (1988) 13
- [53] A. O. S. Silva, M. J. B. Souza, A. S. Araujo, *React. Kinet. Catal. Lett.* 74 (2001) 3
- [54] N. J. Tapp, C. M. Cardile, *Zeolites*. 10 (1990) 680
- [55] D. B. Akolekar, *Appl. Catal. A: General*. 171 (1998) 261
- [56] R. Szostak, *Handbook of Molecular Seves*. Van Nostrand Reinhold: New York, 1992
- [57] C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types Fifth Revised*
- [58] J.M. Bennett, J.P. Cohen, E.M. Flanigen, J.J. Pluth, J.V. Smith, *ACS. Symp. Ser.* 218 (1983) 109
- [59] M. Formenti, P. Juillet, S. Meriaudeau, S. J. Teichner, *Chemtech*, 1971, 1, 680
- [60] J. Bahnemann, J. Cunningham, M. A. Fox, P. Pichat, N. Serpone, *Aquatic and Surface, Photochemistry*, eds. Hetz G.R., Zepp R.G., Crosby D.G., Lewis Publ., 1994, 21, 216-316
- [61] P. Pichat, *Handbook of Heterogenous Catalysis*, eds Ertl G., Knozinger H., Weitkamp J., Wiley-VCH, 1997, 4, 2111-2122
- [62] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, M. I. Maldonado, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2000, 25, 31
- [63] L. B. Reutergadh, M. Iangphasuk, *Chemosphere*, 1997, 35 (3), 585
- [64] J-M. Herrmann, M-N. Mozzanega, P. Pichat, *J. Photochem.*, 1983, 22 (4), 333
- [65] C. Minero, V. Maurino, L. Campanella, C. Morgia, E. Pelizzetti, *Environ. Technol. Lett.*, 1989, 10, 301
- [66] H. Hidaka, K. Nohara, S. Horikoshi, N. Tanaka, T. Wanatabe, J. Zhao, N.J. Serpone, *Jpn Oil Chem. Soc.*, 1996, 45, 21
- [67] A. Mills, S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 1997, 108, 1
- [68] T. Sehili, P. Boule, J. Lemaire, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 1989, 50, 103
- [69] C. Richard, A. M. Martre, P. Boule, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 1992, 66, 225
- [70] Herrmann J-M., *Heterogeneous photocatalysis : fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*, *Catalysis Today* 53 (1999) 115-129
- [71] R. W. Matthews, *J. Catal.*, 1988, 111, 264
- [72] R. W. Matthews, *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, E. Pelizzetti, M. Schiavello, Eds., Kluwer: Dordrech, 1991
- [73] X. Fu, W. A. Zeltner, M. A. Anderson, *Appl. Catal. B : Environ.*, 1995, 6, 209
- [74] P. Pichat, J. Disdier, C. Hoang-Van, D. Mas, G. Goutailler, C. Gaysse, *Catal. Today*, 2000, 63, 363

- [75] F. Benoit-Marquié, U. Wilkenhöner, V. Simon, A. M. Braun, E. Oliveros, M. T. Maurette, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 2000, 132, 225
- [76] M. I. Litter, *Appl. Catal. B: Environ.*, 1999, 23, 89
- [77] J.-M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, *J. Catal.*, 1988, 113, 72
- [78] A. Heller, *Acc. Chem. Res.*, 1995, 28, 503
- [79] V. Roméas, P. Pichat, C. Guillard, T. Chopin, C. Lehaut, *New J. Chem.*, 1999, 23, 365
- [80] V. Roméas, P. Pichat, C. Guillard, T. Chopin, C. Lehaut, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, 38, 3878
- [81] V. Roméas, *thèse, Université Claude Bernard, Lyon, France, 1998*
- [82] P. Pichat, J. C. D'Oliveira, J. F. Maffre, D. Mas, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, 1993, 683 – 688
- [83] M.C. Gonzalez, A. M. Braun, A. Bianco Prevot, E. Pelizzetti, *Chemosphere*, 28, 1994, 2121 – 2127
- [84] A. Agüera, E. Almansa, A. Tejedor, A.R. Fernandez-Alba, *Environ. Sci. Technol.*, 34, n 2000, 1563 – 1571
- [85] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaoui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, *Appl. Catal. B : Environ.*, 39, 2002, 75-90
- [86] M. Anpo, K. Tomonari, S. Coluccia, M. Che, M. A. Fox, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64, 1991, 543 – 551
- [87] F. Benoit-Marquié, U. Wilkenhoner, V. Simon, A. M. Braun, E. Oliveros, M. T. Maurette, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 132, 2000, 225 – 232
- [88] J. Peral, D. F. Ollis, *J. Catal.*, 136, 1992, 554 -562
- [89] F. Benoit-Marquié, U. Wilkenhoner, A. M. Braun, E. Oliveros, M. T. *J. Phys. IV*, 9, 1999, 113 – 116

CHAPITRE II :

SYNTHESE DES SOLIDES

AlPO₄-5, SAPO₄-5, TiO₂/AlPO₄-5, TiO₂/SAPO₄-5

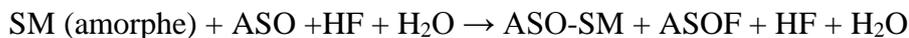
ET METHODES DE CARACTÉRISATION

1. MECANISMES DE FORMATION DES SOLIDES MICROPOREUX :

Les solides microporeux (zéolithes, métallophosphates) s'obtiennent par synthèse hydrothermale à des températures comprises entre 150 et 200°C. Le mélange réactionnel appelé « hydrogel » ou plus simplement « gel » comprend une source d'éléments T (T=P, Al, Si ...), un solvant (eau), un agent minéralisateur (ion hydroxyle ou ion fluorure) permettant la solubilisation des espèces du gel et leur transfert vers les cristaux en cours de croissance, et des espèces structurantes (amines).

La cristallisation des matériaux microporeux est un phénomène complexe qui comporte deux étapes principales : la *germination* qui est généralement admise comme hétérogène et la *croissance* des germes formés.

Comme toute réaction chimique, il est important de commencer par la présentation des phénomènes thermodynamiques entrant en jeu. Helmkamp et Davis furent les premiers à le faire [1] en considérant la totalité du procédé de synthèse. Plus récemment, Piccione et al. [2] ont étudié les interactions entre l'agent structurant organique (ASO) et la charpente microporeuse dans laquelle il se trouve occlus. Le procédé de synthèse peut être décrit comme suit :



où F^- est l'agent mobilisateur

ASO-SM représente la phase cristallisée (solide microporeux SM avec la clathratisation (fixation) de l'agent structurant AS). Les coefficients stoechiométriques ne sont pas pris en compte car ils diffèrent d'une synthèse à une autre.

La thermodynamique de cette réaction peut être répartie en trois étapes :

- La transformation d'un aluminosilicate ou métallophosphate amorphe en un solide microporeux,
- La migration de l'agent structurant organique (ASO) de la solution vers la charpente,
- La dilution des espèces ASO et HF restantes en solution à la fin de la synthèse.

Il a été montré que chacune de ces étapes contribue à l'ensemble des phénomènes thermodynamiques et qu'aucune variable ne domine l'ensemble des enthalpies libres de Gibbs [2].

L'analyse thermodynamique suggère que la cinétique de germination semble être une étape critique lorsqu'elle est impliquée dans la prédiction d'un matériau obtenu à partir d'une préparation de composition donnée.

Plusieurs mécanismes de cristallisation sont donc proposés et peuvent être regroupés dans deux approches de formation différentes. Il s'agit de :

L'approche de Barrer:

Ce mécanisme [3] consiste en une cristallisation depuis la phase liquide du gel et qui s'effectue en deux étapes :

- Dissolution progressive de la phase solide du gel grâce à des agents minéralisants, comme les ions hydroxydes ou fluorures. Cette étape permet de réguler la concentration des réactifs au cours de la synthèse.
- Germination et croissance : une étape où les premiers cristaux du solide microporeux vont apparaître et grandir.

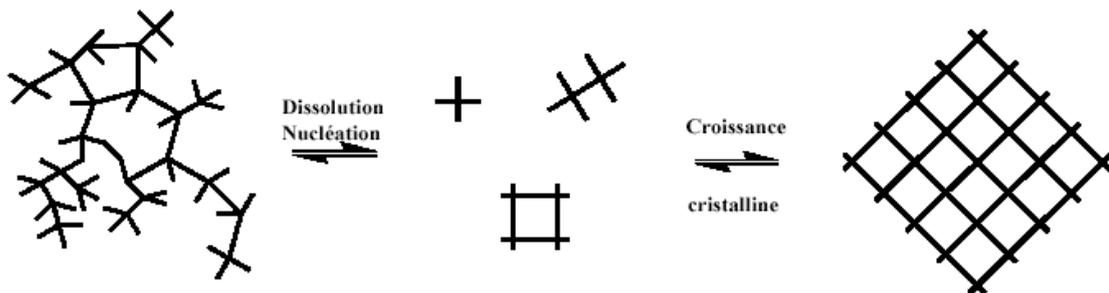


Figure 1 : Formation du solide microporeux depuis la phase liquide du gel

L'approche de Flanigen :

Flanigen et al. [4] supposent que la formation des solides microporeux résulte d'une réorganisation de la phase solide du gel. Dans ce mécanisme, la germination aurait lieu à l'intérieur du gel et les cristaux se formeraient par une transformation hydrogel – solide cristallisé. Toutefois, même si la phase solide du gel semble jouer un rôle important dans la synthèse, la germination se fait préférentiellement à l'interface gel-solution (sursaturation plus élevée), ce qui équivaudrait au mécanisme proposé par Barrer [3].

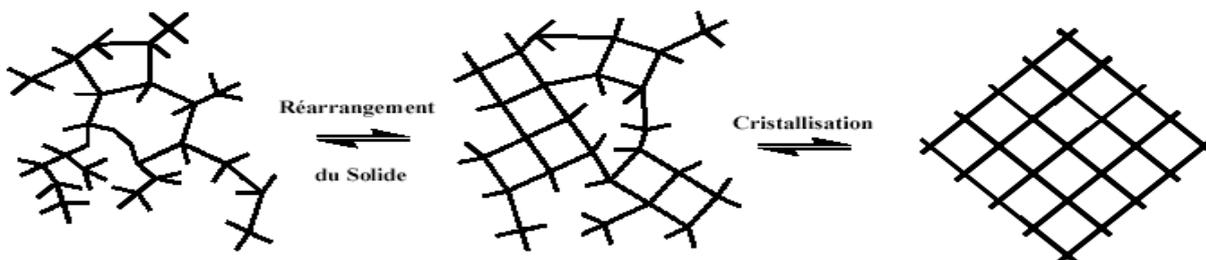


Figure 2 : Formation du solide microporeux par réorganisation de la phase solide du gel

2. PRINCIPE DE LA SYNTHÈSE HYDROTHERMALE DES ALUMINOPHOSPHATES MICROPOREUX :

Les aluminophosphates sont formés par un enchaînement de tétraèdre AlO_4^- et PO_4^+ liés par des ponts oxygènes. La formation du réseau se fait par la cristallisation d'un gel formé à partir d'un mélange solvant-phosphates d'aluminium en présence d'un agent structurant

L'élaboration de ces matériaux se fait selon les étapes suivantes :

2.1. Préparation du gel aluminophosphate :

La formation des aluminophosphates et leurs dérivés a lieu dans un milieu complexe contenant un solvant (l'eau) et les sources d'aluminium, de phosphore et l'agent structurant. Le mélange réactionnel du départ est comme suit :



Où : R est le structurant organique (amine, cyclique, aromatique..),

Me est le métal inséré,

a, **b** et **d** sont toujours différents de 0.

❖ Les Sources d'aluminium :

Les sources d'aluminium les plus utilisées dans la synthèse des aluminophosphates et de leurs dérivées, sont des réactifs de types pseudoboehmite ($AlOOH$) (ou oxyde d'aluminium hydraté) ou l'isopropylate d'aluminium ($Al(OCH(CH_3)_2)_3$). D'autres réactifs tels que $NaAlO_2$ ou $Al_2(SO_4)_3$ sont rarement utilisés.

❖ Source de phosphore :

La source de phosphore est utilisée sous forme d'acide orthophosphorique à 85%. Wilson et al. [5] ont proposé d'autres sources organiques telle que le triéthylphosphate $(C_2H_5)_3PO_4$ ou le $(NH_4)_3PO_4$ mais ces sources sont rarement utilisées.

❖ Source de silicium :

Le gel de silice est généralement utilisé comme source de silicium pour obtenir des silicoaluminophosphates.

❖ Le structurant :

Toutes les élaborations de matériaux microporeux aluminophosphates et dérivés s'effectuent en présence d'un structurant organique. La structure obtenue dépend de la distribution de charge, la taille et la forme de ce structurant et plusieurs remarques peuvent être formulées concernant son rôle [6] :

- un agent structurant peut conduire à différentes structures (le tétraéthylammonium peut former des structures de type $AlPO_4-18$ ou $AlPO_4-34$),
- différents agents structurants avec des tailles et des formes différentes peuvent mener aux mêmes structures (l'agent structurant de l' $AlPO_4-5$ peut être le tétrapropylammonium, le tri-n-propylamine, le triéthylamine ou 23 autres amines),
- certaines structures sont obtenues sans agent structurant.

❖ L'eau :

L'eau est un constituant essentiel du mélange réactionnel. Elle joue le rôle de solvant en permettant la mobilité des espèces actives résultant de la dissolution de la phase amorphe (gel) et leur arrangement autour de l'agent structurant pour donner la forme cristalline. Elle est ainsi responsable de la formation des microporosités et intervient directement dans la formation de la structure. De même, l'eau remplit les canaux et les cavités et contribue, par ses interactions avec les cations et les éléments de la charpente, à la stabilité thermodynamique des phases mises en jeux.

❖ Les sources de métaux :

Comme sources de métaux, on utilise généralement les acétates, les chlorures, les sulfates ou les nitrates de métaux.

2.2. Mûrissement :

Après obtention du gel, se dernier subit selon les cas, un mûrissement qui consiste à laisser reposer le mélange, avec ou sans agitation, à une température allant de l'ambiante à 100°C pendant une durée qui varie de quelques heures à quelques jours. Au cours de cette phase, peut se produire une réorganisation chimique et structurale qui touche à la fois la phase solide et la phase liquide.

2.3. La cristallisation :

La cristallisation a lieu généralement dans un réacteur en acier inoxydable chemisé de polytétrafluoroéthylène inerte et étanche à des températures variables entre 150°C et 200°C et pendant des durées allant de quelques heures à quelques jours. Cette étape peut se dérouler avec ou sans agitation. Suite à cette étape, deux phases sont obtenues : une phase cristalline d'aluminophosphate et une phase liquide.

2.4. Lavage et séchage :

A la fin de la cristallisation hydrothermale, les cristaux sont filtrés et lavés plusieurs fois à l'eau bi-distillée pour neutraliser le milieu. La mesure du pH s'avère souvent nécessaire et peut être un bon indicateur de l'arrivée à terme du lavage. La poudre obtenue est par la suite séchée à l'air.

La taille des cristaux dépend du taux de germination [7]. Ce dernier peut être contrôlé par :

➤ *La nature et la quantité des réactifs :*

La synthèse d'aluminophosphate se fait en présence de sources appropriées d'aluminium et de phosphore. Les atomes d'aluminium, dans la suspension d'hydroxyde d'aluminium, sont en coordination octaédrique, entourés par les oxygènes des molécules

d'eau ou des ions hydroxydes. L'ajout de l'acide phosphorique mène à une dépolymérisation de l'hydroxyde d'aluminium donnant naissance à des espèces où l'aluminium a un environnement tétraédrique. La formation de ces espèces est favorisée pour une fraction molaire P_2O_5 / Al_2O_3 comprise entre 1,3 et 1,7 [8]. Mais ces espèces sont instables dans un environnement où le pH est faible et peuvent, sous l'effet de l'eau, retrouver un environnement octaédrique [8]. La présence de l'agent structurant a pour rôle de les stabiliser et conserver leur coordination tétraédrique jusqu'à la cristallisation totale, pour donner la structure microporeuse désirée [9]. Un rapport agent structurant/ Al_2O_3 légèrement supérieur à 1 est donc souhaitable [9].

➤ ***La durée de mûrissement (vieillessement du gel réactionnel) :***

Une augmentation de la durée de mûrissement a pour effet d'augmenter le nombre de germes et par conséquent diminuer la taille des cristaux de l'aluminophosphate [10,11]

➤ ***Le pH du milieu réactionnel :***

Sa valeur optimale est comprise entre 3 et 10. Une augmentation de l'alcalinité du gel réactionnel mène à augmenter la sursaturation du milieu et peut donc ajuster le taux de germination.

Le pH est fonction de nombreux paramètres tels que la réactivité de la source de Al_2O_3 , le rapport P_2O_5 /structurant organique et la présence d'adjuvants ou agents mobilisateur tel que l'acide fluorhydrique. Il faut noter qu'avant l'ajout de la source de métal, il est nécessaire de s'assurer que le pH du milieu ne favorise pas la précipitation de ce métal. L'ajustement du pH se fait, selon les cas, par ajout de d'acide chlorhydrique ou de l'hydroxyde de sodium.

➤ ***La présence éventuelle de l'acide fluorhydrique :***

S'opposant à l'obtention de cristaux de petite taille (nanocristaux), l'utilisation d'anions fluorure modifie la solubilisation de la phase solide du gel qui passe par la formation de complexes fluorés et hydrofluorés des éléments T (T=P, Al, ...). La condensation entre les groupements hydroxyles de ces espèces conduit ensuite à la construction de la charpente minérale. Les cristaux sont généralement de plus grande taille et présentent moins de défauts [12].

L'ajout d'acide fluorhydrique permet également la synthèse de nouvelles structures ou de matériaux à l'état pur comme l' $AlPO_4-34$ [13,14].

➤ **La température et la durée de cristallisation :**

La température a un effet sur la taille des cristaux des matériaux microporeux puisqu'elle influence la vitesse de cristallisation. Pour des températures de synthèse élevées, la croissance des cristaux l'emporte sur le taux de germination.

Le domaine optimal de température de synthèse des aluminophosphates est compris entre 100 et 200°C. Pour des températures inférieures à 100°C, les phases obtenues sont de type $(AlPO_4, nH_2O)$. Des températures de synthèse dépassant 200°C, favorisent l'obtention de phases denses (fermées).

La durée optimale de cristallisation varie selon le type de matériaux voulu. Elle est généralement, comprise entre quelques heures et 10 jours. Cette durée pourrait être diminuée si la cristallisation d'effectue en mode agité ou en micro-onde.

3. SYNTHÈSE DES ALUMINOPHOSPHATES ETUDIÉS :

3.1. Réactifs :

Le *tableau 1* regroupe les réactifs (sources minérales et organiques) utilisés dans nos synthèses.

Tableau 1 : réactifs employés pour la synthèse des aluminophosphates étudiés

Elément	Réactifs	Pureté	Fournisseur
<i>Aluminium</i>	Isopropylates d'aluminium $Al[(CH_3)_2CHO]$	98%	Fluka
<i>Phosphore</i>	Acide phosphorique H_3PO_4	85%	Prolabo
<i>Silicium</i>	Gel de silice	≈ 99%	Aldrich
<i>Structurants organiques</i>	Triéthylamine	98%	Fluka

3.2. Schémas et conditions de synthèse :

La méthode de synthèse employée pour la préparation des différents solides est représentée schématiquement sur la *figure 3*.

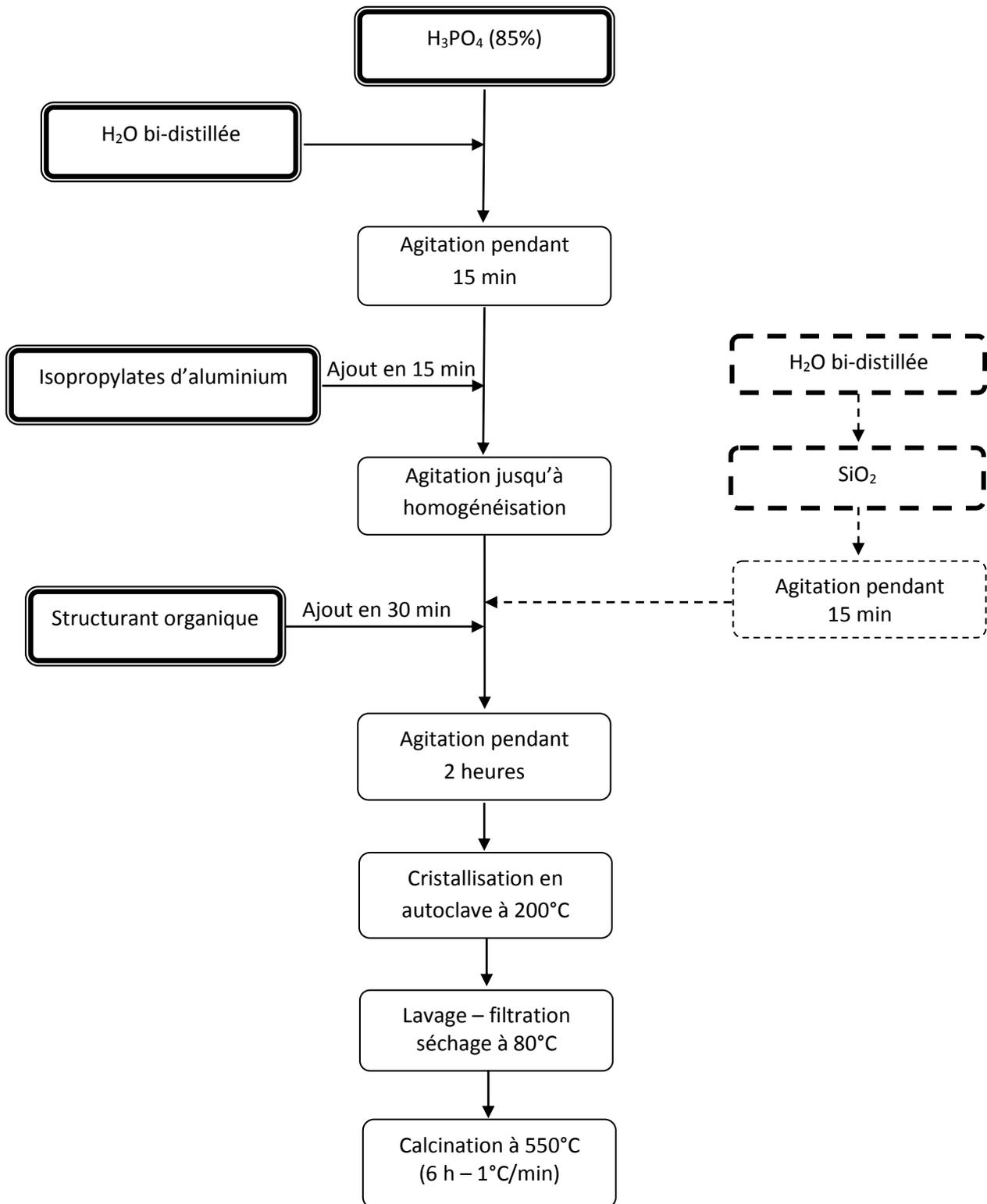


Figure 3 : Schéma de synthèse des solides préparés

**Chapitre II : Synthèse des solides $AlPO_4-5$, $SAPO_4-5$, $TiO_2/AlPO_4-5$, $TiO_2/SAPO_4-5$
et méthodes de caractérisation**

La synthèse de ces matériaux est réalisée dans des conditions hydrothermales sous pression autogène. Le procédé de préparation du gel réactionnel utilisé lors des synthèses d'aluminophosphates est inspiré des travaux de Wilson et al. [5,15] et Lok et al. [16].

Le mélange réactionnel est obtenu en mettant en contact, sous agitation constante les différentes sources d'éléments nécessaires à la formation des structures recherchées. Le structurant organique utilisé est la triéthylamine.

Après homogénéisation, le mélange réactionnel contenu dans un pot en téflon (polytétrafluoroéthylène, PTFE) est placé dans un autoclave. La cristallisation a alors lieu à une température fixe de 200°C sur une durée de 24 heures.

Le tableau 2 regroupe la composition du gel de départ des différents aluminophosphates préparés et leurs conditions de synthèse.

Tableau 2 : Compositions des gels et conditions de préparation des aluminophosphates.

Matériaux	Composition du gel						Mûrissement	Cristallisation	
	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	TEA	H ₂ O	pH	Température	Température	Temps
AlPO ₄ -5	1	1	/	1,4	70	8,6	Ambiante	200 °C	24 h
SAPO ₄ -5	0,8	1	0,2	1,4	70	8,03	Ambiante	200 °C	24 h

La poudre obtenue est ensuite lavée, séparée par filtration, broyée puis séchée à l'étuve à 80°C pendant une nuit. Une dernière étape, la calcination, permet d'obtenir les composés microporeux après départ de l'agent structurant et les molécules d'eau.

3.3. Calcination :

La calcination est réalisée sous air. La température augmente, avec une vitesse de 1°C/min, jusqu'à 550°C, elle est ensuite maintenue pendant 6 heures. Ce traitement thermique assure le retrait de l'agent structurant et des molécules d'eau incorporées dans la charpente. Nous obtenons alors les composés déshydratés. Les solides sont appelés *calcinés*.

Tableau 3 : Allure des solides obtenus à différentes étapes de leur élaboration

Matériaux	Mélanges réactionnels	Solides issus de synthèse	Solides calcinés
AlPO ₄ -5	Sol. Blanche	Poudre blanche	Poudre écrue
SAIPO ₄ -5	Sol. Blanche	Poudre blanche	Poudre écrue

4. PREPARATION DES PHOTOCATALYSEURS $TiO_2/AlPO_4-5$ ET $TiO_2/SAPO_4-5$:

Le catalyseur dioxyde de titane (TiO_2) a été supporté sur les aluminophosphate préparés par la méthode d'imprégnation. Cette méthode est une technique de préparation qui permet d'obtenir des catalyseurs ayant une résistance mécanique importante et une bonne dispersion de la phase active. Elle consiste en un dépôt du catalyseur à partir d'une solution, d'un précurseur adéquat et/ou des agents actifs sur le support choisi.

Pour ce faire, un mélange le dioxyde de titane, de structure anatase (à 99,7% de pureté fournie par Alfa Aesar), et du support aluminophosphate est dissout dans l'acétone. La solution est mise sous agitation pendant 8 heures à la température ambiante. Le mélange est ensuite filtré, séchés à l'étuve à 80°C pendant une nuit et calciné sous air à 450°C pendant 6 heures.

Les photocatalyseurs $TiO_2/AlPO_4-5$ et $TiO_2/SAPO_4-5$ sont préparés à différent taux : 20, 30, 40, et 50% TiO_2 /support.

5. METHODES DE CARACTERISATION :

5.1. Diffraction des rayons X :

Principe :

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse des solides qui est basée sur la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

Avec : d_{hkl} : Distance entre 2 plans d'indices de Miller h, k et l,

θ : Angle de Bragg,

λ : Longueur d'onde du rayonnement.

Cette technique consiste en l'enregistrement de l'intensité des rayons diffractés par un échantillon en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support et permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Pour effectuer les mesures, l'appareil de base est un goniomètre qui sert à mesurer les angles entre les plans des faces cristallines.

La taille des cristallites peut être calculée en employant la loi de Debye-Scherrer [17]

$$D_C = \frac{K\lambda}{FWHM \cos \theta}$$

Avec D_C : diamètre des cristallites

K : constante de forme ($\approx 0,9$),

λ : longueur d'onde de la source (pour le cuivre $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$),

θ : angle de diffraction de la raie (angle de Bragg),

FWHM : largeur à mi-hauteur exprimée en degré.

Les largeurs à mi-hauteur FWHM sont déterminées en utilisant le programme X'PERT HighScore.

Programme d'enregistrement :

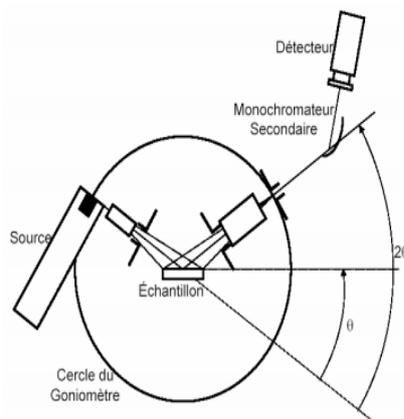
La réalisation des analyses de diffraction des rayons X a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre à poudre Empeyrean présenté sur la figure 1, utilisant un rayonnement X monochromatique assuré par une anticathode de cuivre (raie $K\alpha$, $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$).

Les diagrammes de diffraction sont enregistrés selon le programme suivant :

- Angle de balayage : $3^\circ < 2\theta < 65^\circ$,
- Pas en 2θ : $0,039^\circ$,
- Temps de pose : 1s.



(a)



(b)

Figure 4 : (a) diffractomètre utilisé (b) schéma de principe

5.2. Analyse par microscopie électronique à balayage :

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) (ou SEM pour Scanning Electron Microscope) est un appareil, pouvant fournir des informations sur la morphologie d'un objet solide. Son utilisation est courante en biologie, chimie, métallurgie, médecine, géologie... Les premiers appareils ont été mis au point dans les années 40 mais les premiers appareils commerciaux ont été disponibles vers le milieu des années 60.

Un MEB utilise un faisceau d'électron à la place des photons utilisés dans un microscope optique et il permet d'obtenir des images d'un objet de quelques dizaines de nanomètres.

Un microscope électronique à balayage se compose de :

- Une colonne optique électronique montée sur la chambre échantillon
- Un circuit de pompage pour l'obtention d'un vide secondaire
- Des détecteurs permettant de capter les différents signaux émis par l'échantillon
- Un écran vidéo pour l'observation des images
- Une électronique pour gérer l'ensemble des fonctions

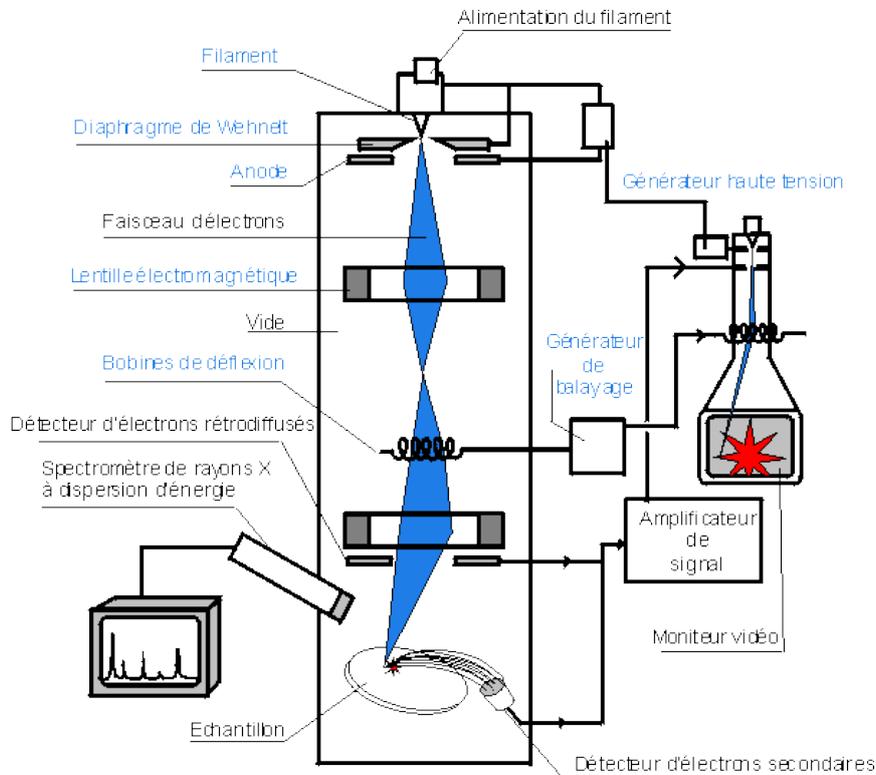


Figure 5 : Composition d'un microscope électronique à balayage

Le canon produit un faisceau d'électrons grâce à un filament de tungstène chauffé par un courant. Ce faisceau est accéléré par la haute tension créée entre le filament et l'anode. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon par une série de 3 lentilles électromagnétiques en une sonde de moins de 4 nm.

Le faisceau en touchant la surface de l'échantillon produit des interactions dont les suivantes:

- des électrons secondaires,
- des électrons rétrodiffusés,
- des rayons X
- des électrons Auger...

Ces interactions pourront être collectées par un détecteur adéquat pour être ensuite converties en un signal électrique.

Par un système de bobines de déflexions semblable à celui d'une télévision, le faisceau peut être guidé de façon à balayer la surface de l'échantillon selon une trame rectangulaire. Le moniteur permettant l'observation est lui même balayé en synchronisation avec le faisceau d'électron de la colonne. Le signal recueilli par le détecteur est utilisé pour moduler la brillance du moniteur permettant l'observation. Il s'établit alors une correspondance entre la quantité de signal produite par un point de l'échantillon et la brillance de l'élément de l'image vidéo correspondant à ce point.

Le simulateur de MEB permet d'effectuer des réglages sur le faisceau électronique pour obtenir une image de bonne qualité.

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés sur un FEI Quanta 200 présenté sur la *figure 7*. La tension accélératrice est de 15 keV et les échantillons sont maintenus sur un porte-échantillon en laiton grâce à du ruban adhésif double face en carbone.

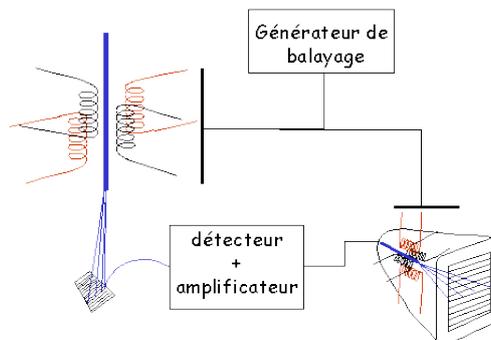


Figure 6 : Principe de détection du signal dans un MEB



Figure 7: Microscope électronique à balayage

5.3. Analyse par adsorption de l'azote BET :

L'adsorption est un phénomène qui se produit chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Le mot adsorption indique qu'il s'agit d'un phénomène de surface et ne doit pas être confondu avec le mot absorption qui indiquerait que le fluide a pénétré dans la masse du solide.

Le solide est alors appelé adsorbant et le fluide susceptible d'être retenu à la surface du solide est l'adsorbable. La désorption est la libération des gaz ou vapeurs retenus par adsorption à la surface d'un solide.

L'étendue de l'interface existant entre un solide poreux et une phase fluide doit tenir compte de l'aire latérale de tous les pores, qui est la surface interne, par opposition à la surface externe qui est, par définition, l'enveloppe des particules. La somme de la surface externe et de la surface interne est la surface totale.

Un solide poreux peut être caractérisé à partir du volume de l'adsorbable nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de solide, c'est le volume poreux.

La surface spécifique est l'aire occupée par une quantité d'adsorbable nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire

Isothermes d'adsorption :

L'expérience montre que la quantité de gaz retenue à la surface d'un adsorbant dépend :

- De l'étendue de l'interface ;
- de la pression du gaz ;

- de la température.

A une température donnée, l'ensemble des états d'équilibre correspondant à des pressions comprises entre 0 et la pression de vapeur saturante de la substance adsorbable est appelée isotherme d'adsorption. L'isotherme d'adsorption obtenue expérimentalement est habituellement représentée sous une forme graphique en reportant la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction du rapport de la pression d'équilibre du gaz adsorbable, et de sa pression de vapeur saturante (P/P_0), à la température considérée, ce rapport est appelé pression relative d'équilibre.

Classification des isothermes d'adsorption physique :

L'analyse texturale des matériaux peut être faite à partir des isothermes d'adsorption physique qui sont classés en cinq types très distincts, décrits initialement par Brunauer et al [18]. Cette classification qui a été reprise par l'IUPAC en 1985 (figure 8).

Chaque type d'isotherme caractérise une catégorie de matériau, établie selon la dimension des pores, c'est-à-dire selon le type de porosité. Il est couramment admis que :

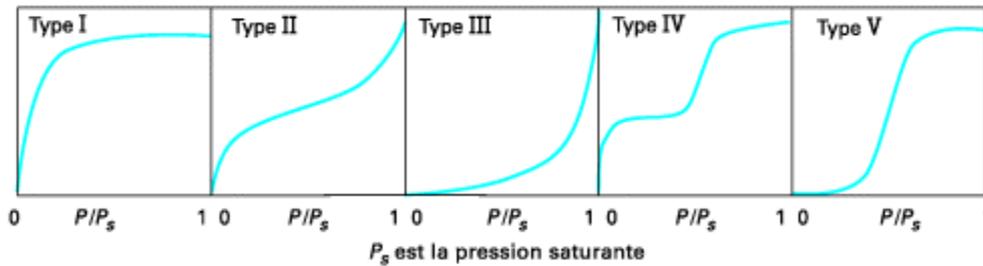


Figure 8 : *Classifications des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes d'adsorption gazeux*

- Les isothermes de type I correspondent à des solides microporeux, c'est-à-dire avec des diamètres de pores inférieurs à 2 nm.
- Les isothermes de type II et III sont caractéristiques de solides macroporeux, c'est-à-dire avec des diamètres de pores supérieurs à 50 nm.
- Les isothermes de types IV et V sont représentatives des solides mésoporeux, c'est-à-dire avec des pores de diamètres compris entre 2 et 50 nm.

Ces isothermes ne reflètent par toujours la réalité, mais correspondent plutôt à un comportement « idéal » lors du processus d'adsorption d'un gaz par un solide. En effet, les isothermes les plus fréquemment rencontrés lors d'une mesure de surface spécifique sont plutôt constitués d'un mélange des différents types d'isothermes décrits ci-dessus.

Conditions d'analyse :

Les isothermes d'adsorption correspondant des solides aluminophosphates synthétisés et des photocatalyseurs préparés sont obtenues avec un appareil Micrometrics ASAP 2020 présenté sur la figure 8. Le gaz d'adsorption utilisé est l'azote, et les mesures sont effectuées à 77 K, c'est-à-dire à la température d'ébullition de l'azote.

Les échantillons étant poreux, ont une capacité à capter des petites molécules comme les molécules d'eau de l'humidité ambiante relativement importantes. Il est nécessaire de dégazer ces échantillons au préalable sous vide à 300°C pendant 14 heures.

Les isothermes d'adsorption obtenues nous permettront de déterminer les caractéristiques texturale des différents solides.



Figure 8 : Appareil ASAP 2020 pour l'obtention des isothermes d'adsorption.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. M. Helmkamp, M. E. Davis, *Annual Review of Materials Science*, 25 (1995) 161
- [2] P. M. Piccione, S. Yang, A. Navrotsky et M. E. Davis, *J. Phys. Chem B*, 106 (2002) 3629
- [3] R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude et W. M. Meier, *J. Chem. Soc, Abstracts* (1959) 195
- [4] E. M. Flanigen, *Advances in Chemistry Series*, 119 (1973) 121
- [5] S.T Wilson, B.M. Lok, E.M. Flanigen, *U.S. Patent 4,310,440* (1982)
- [6] E.M Flanigen, B. M. Lok, R.L. Patton, S.T. Wilson. *Pure. Appl. Chem*, 58 (1986) 1351
- [7] A. Corma et M. E. Davis, *Chem. Phys. Chem*, 5 (2004) 304
- [8] E. Jahn, D. Miller, W. Wieker, J. Richter-Mendau, *Zeolites*, 9 (1989) 177
- [9] B. L. Newalkar, B. V. Kamath, R. V. Jasra, S. G. T. Bhat, *Zeolites*, 18 (1997) 286
- [10] D. M. Ginter, A. T. Bell, C. J. Radke, *Zeolites*, 12 (1992) 742
- [11] J. Bronic, B. Subotic, I. Smit, L. A. Despotovic, *Stud. Surf. Sci. Catal*, 37 (1988) 107.
- [12] S. Qiu, W. Pang, H. Kessler, J.L. Guth, *Zeolites*, 9 (1989) 440
- [13] C. Schott-Darie, H. Kessler, E. Benazzi, *Proceedings of the International Symposium on Zeolite Microporous Crystals*, T. Hattori et coll., Ed. Elsevier, Amsterdam, (1994) 3
- [14] H. Kessler, dans *Synthesis, Characterization and Novel Applications of Molecular Sieves Materials*, R.L. Bedard et coll., Eds., *Materials Research Society, Pittsburgh*, 47 (1991) 233
- [15] S. T Wilson, E. M. Flanigen, *U.S. Patent 4,567,029* (1986)
- [16] Lok, B., Messina, C., Patton, R., Gajek, R., Cannan, T., Flanigen, E., 4,440,871., *U.S. Patent*, (1984)
- [17] Nuffield, *X-Ray Diffraction Methods*, Eds John Willey & Sons Inc., (1966)
- [18] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 309, (1938)

CHAPITRE III :
CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE
DES CATALYSEURS PREPARES

1. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES SUPPORTS PREPARES AVANT IMPREGNATION :

1.1. Diffraction des rayons X :

La diffraction X nous permet de mettre en évidence la bonne cristallinité des solides synthétisés d'une part et de vérifier d'autre part, s'ils présentent les phases désirées. Pour ce faire, les spectres obtenus pour les différentes structures sont comparés avec ceux présents dans la littérature en utilisant le programme X'PERT HighScore.

Une estimation du diamètre moyen des cristallites est possible grâce à l'équation de Scherrer [1].

1.1.1. $AlPO_4-5$:

Le diffractogramme obtenu par diffraction des rayons X pour l' $AlPO_4-5$ est présenté sur la *figure 1*.

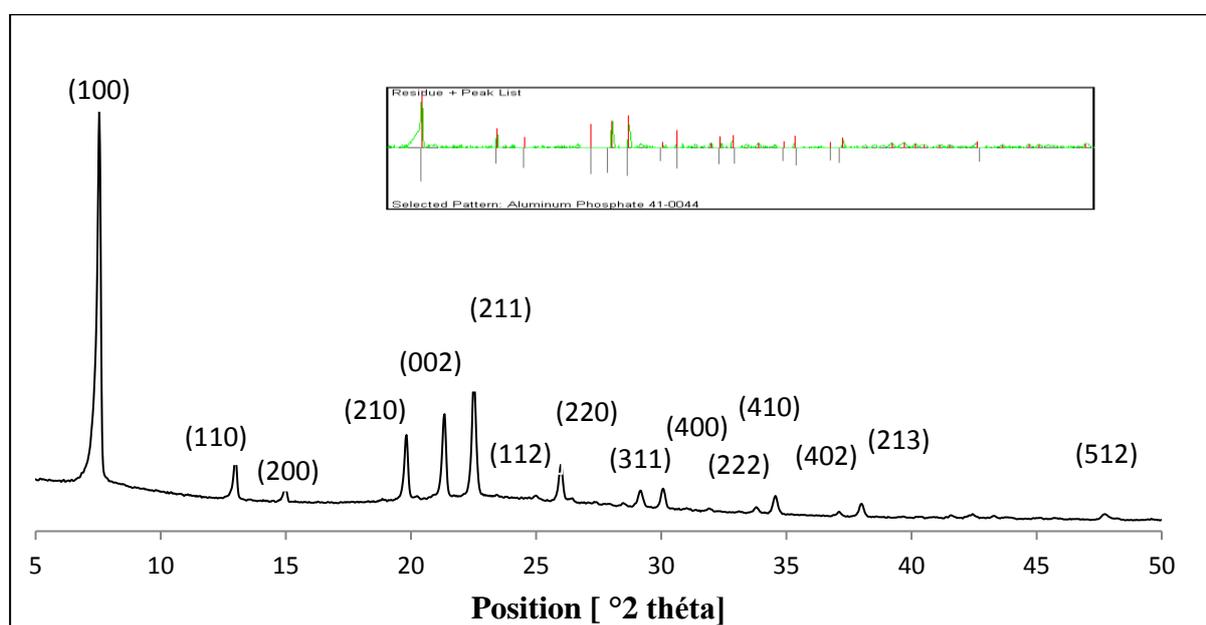


Figure 1 : Diffractogramme de l' $AlPO_4-5$

- Les raies caractéristiques de la structure $AlPO_4-5$ sont présentes et identiques à celles brevetées par Wilson et al [2] ce qui nous permet de dire que les phases obtenues présentent la structure désirée. Toutefois, la présence de quelques raies supplémentaires de faible intensité non identifiées est observée.

1.1.2. SAPO₄₋₅ :

La figure 2 montre le diffractogramme correspondant au SAPO₄₋₅ préparé.

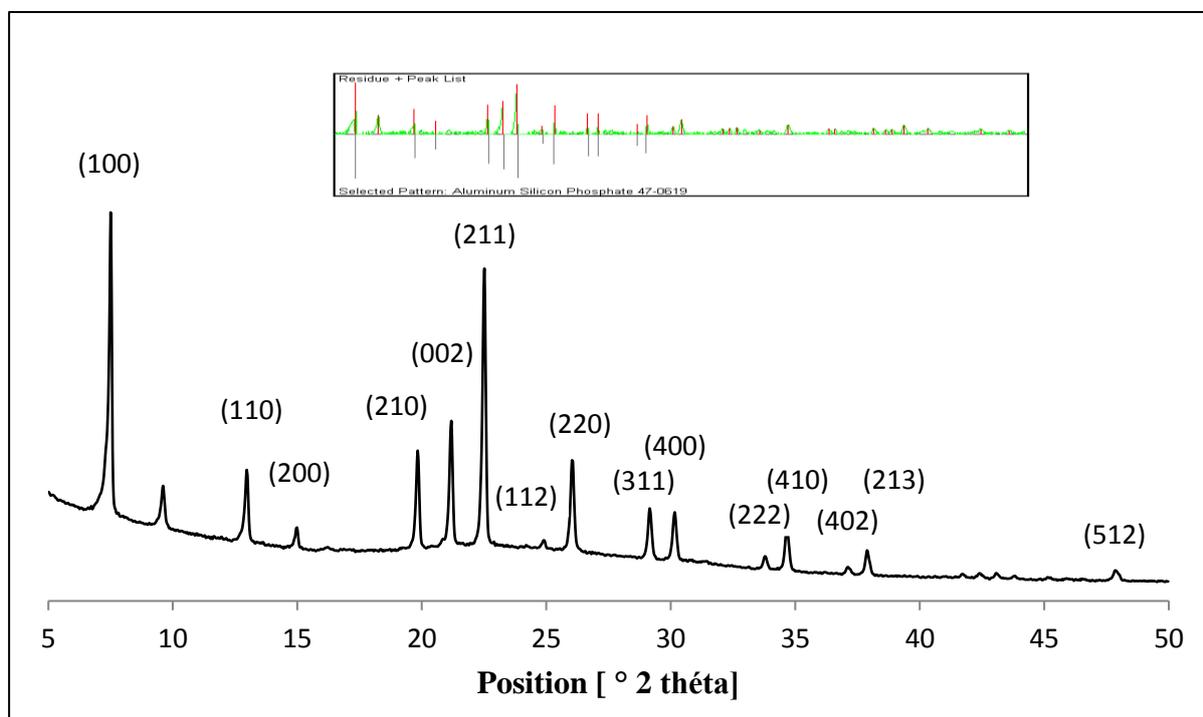


Figure 2 : Diffractogramme du SAPO₄₋₅

- Une comparaison du spectre avec celui proposé par Lok et al [3] montre que notre structure correspond au SAPO₄₋₅.

Des raies supplémentaires correspondant à des valeurs de 2θ égales à $9,6^\circ$, $41,7^\circ$, $42,4^\circ$, $43,1^\circ$ et $47,8^\circ$ sont présentes. D'après la littérature, ces raies sont probablement dues à la présence du SAPO₄₋₄₁ comme phase secondaire [3].

Une comparaison des diffractogrammes obtenus pour les solides AlPO₄₋₅ et SAPO₄₋₅ montre un léger déplacement des positions des pics de diffraction ce qui nous permet de déduire que l'insertion du silicium dans la structure AlPO₄₋₅ mène à une modification des paramètres de maille.

Les diamètres des cristallites des différentes structures issues de synthèse ont été estimés en utilisant l'équation de Scherrer et en utilisant la largeur à mi-hauteur de la raie la plus intense donc celle correspondant à la famille des plans (100) [4]. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le *tableau 1*.

Tableau 1: Taille moyenne des cristaux pour les différents supports issus de synthèse après calcination.

Solides	Angle de Bragg θ (°)	FWHM (°)	Taille moyenne des cristallites D_c (Å)
AlPO ₄₋₅	3,7729	0,1535	3,17
SAPO ₄₋₅	3,7488	0,1151	4,23

Les résultats obtenus montrent que l'insertion du silicium dans la charpente aluminophosphate substituant l'aluminium ou le phosphore a une influence sur la taille des cristallites.

1.2. Microscopie électronique à balayage :

La microscopie électronique à balayage nous permet de visualiser la texture microscopique des matériaux, la forme et les dimensions des phases solides, la cristallinité de ces phases...etc. Dans l'étude des aluminophosphates synthétisés, cette technique permet de contrôler l'homogénéité des préparations étudiées.

La technique présente l'avantage de permettre l'examen d'échantillons massifs avec une très grande profondeur de champ d'où une impression de vision tridimensionnelle.

Les dimensions des cristaux ont été mesurées en employant le logiciel « *Image J* ».

1.2.1. AlPO₄₋₅ :

Sur la *figure 3* sont présentées les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage pour l'AlPO₄₋₅. Les cristaux présentent des formes de lamelles rassemblées en amas sphériques de diamètre moyen de 30 μm ou hexagonaux de longueur moyenne de 16 μm et d'arrête de 14 μm .

Par ailleurs, la présence d'une phase amorphe est observée montrant une cristallisation incomplète du solide AlPO₄₋₅.

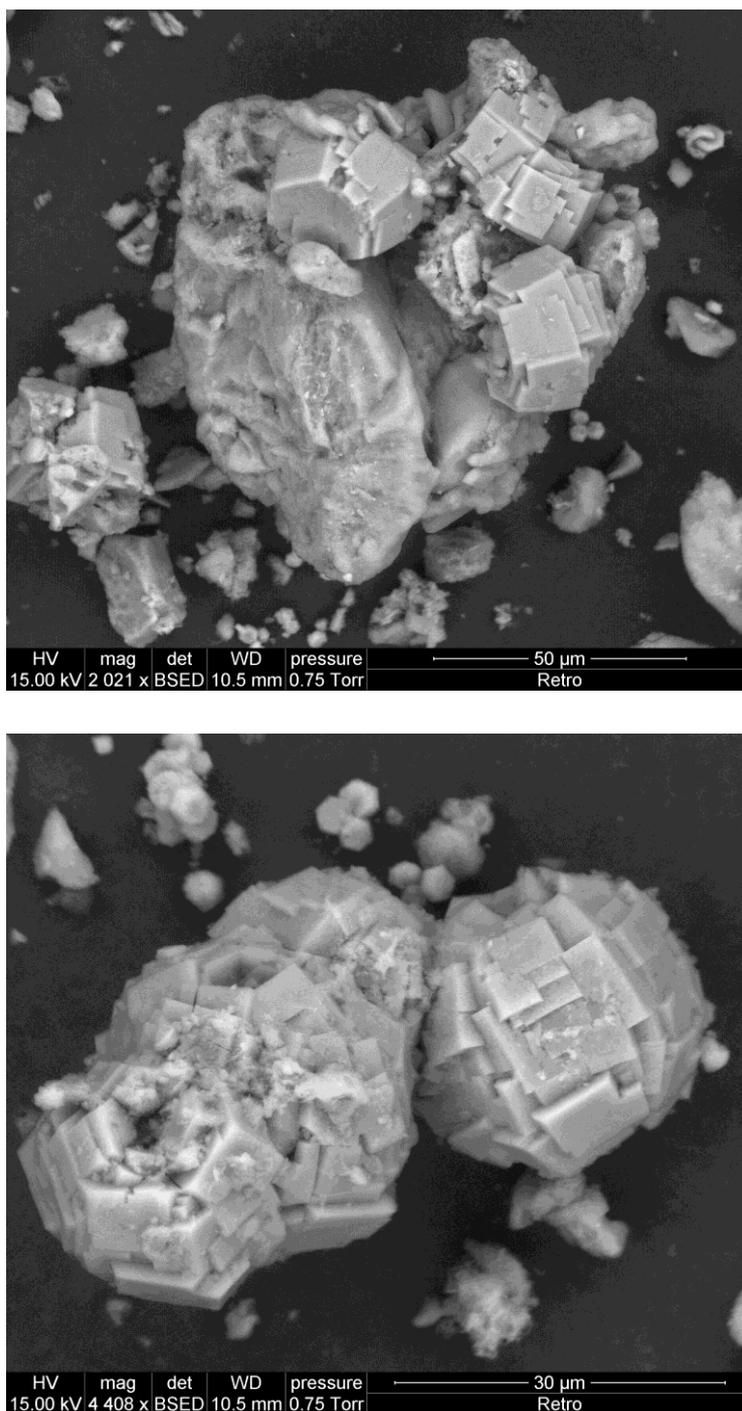


Figure 3 : Micrographies obtenues par le MEB de l'AlPO₄-5

1.2.2. SAPO₄-5 :

Les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage de la structure SAPO₄-5 sont présentées sur la *figure 4*.

La structure possède plusieurs morphologies ; elle consiste en des hexagones de longueur comprise ente 16 et 47 μm et d'arête de longueur comprise entre 9 et 14 μm et des bâtonnets hexagonaux ou parallélépipédiques qui s'assemblent en fagots de 50 μm de diamètre.

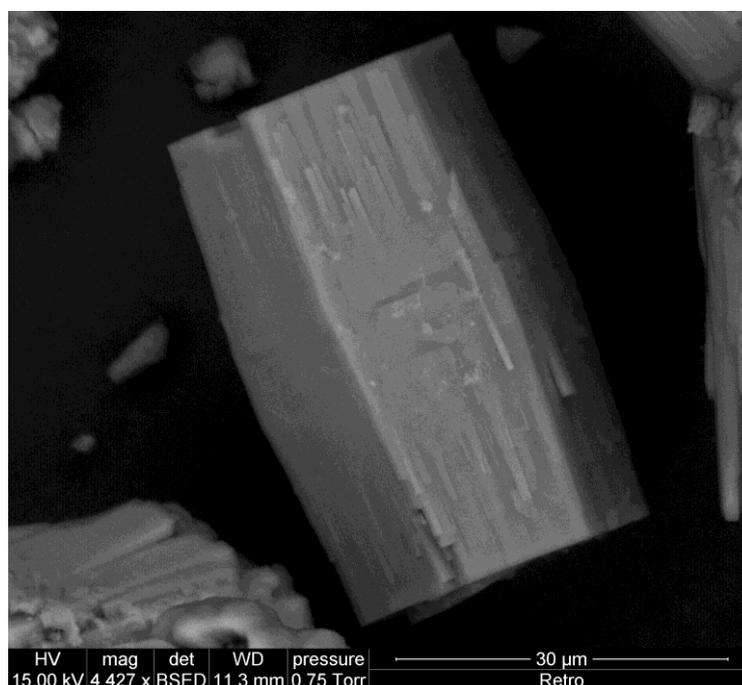
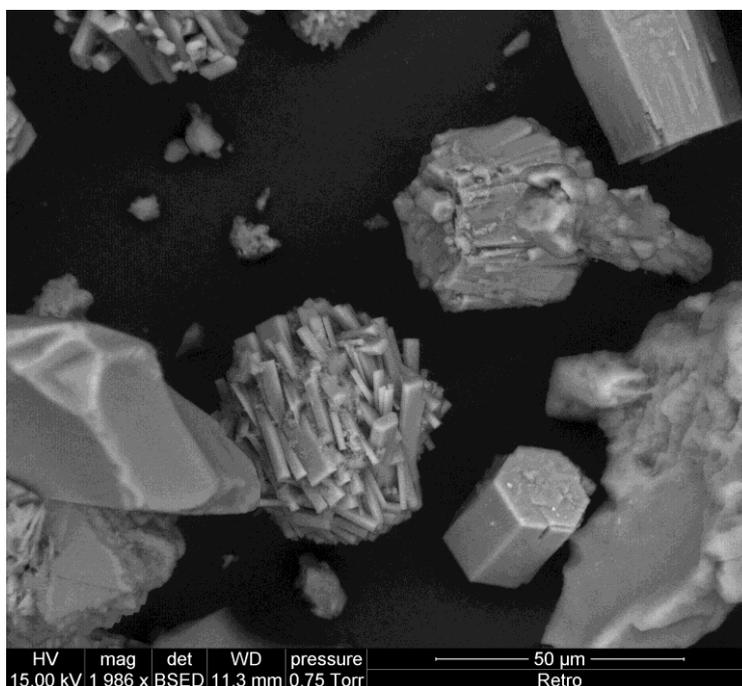


Figure 4 : Micrographies du SAPO₄₋₅

1.3. Etude texturale par adsorption désorption de l'azote- la méthode BET :

La caractérisation texturale des solides microporeux repose essentiellement sur l'adsorption physique de l'azote à sa température de liquéfaction (77°K). L'isotherme d'adsorption est déterminée en considérant le volume de l'azote adsorbé par l'échantillon comme une fonction de la pression relative.

Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée. Pour ce faire, l'échantillon calciné est placé dans une cellule en pyrex et soumis au préalable à un dégazage à pression réduite ($< 10^{-4}$ torr), à une température de 300°C pour une durée de 14 heures. La cellule est connectée par la suite à l'appareil pour les mesures.

Cette technique va nous permettre de déterminer :

- Les isothermes d'adsorption obtenues pour les différents solides
- La surface spécifique par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller)
- La surface externe et le volume microporeux par la méthode t-plot
- la taille moyenne des pores par la méthode HK (Horvath et Kawazoe)

La *figure 5* présente les isothermes d'adsorption obtenues pour nos structures.

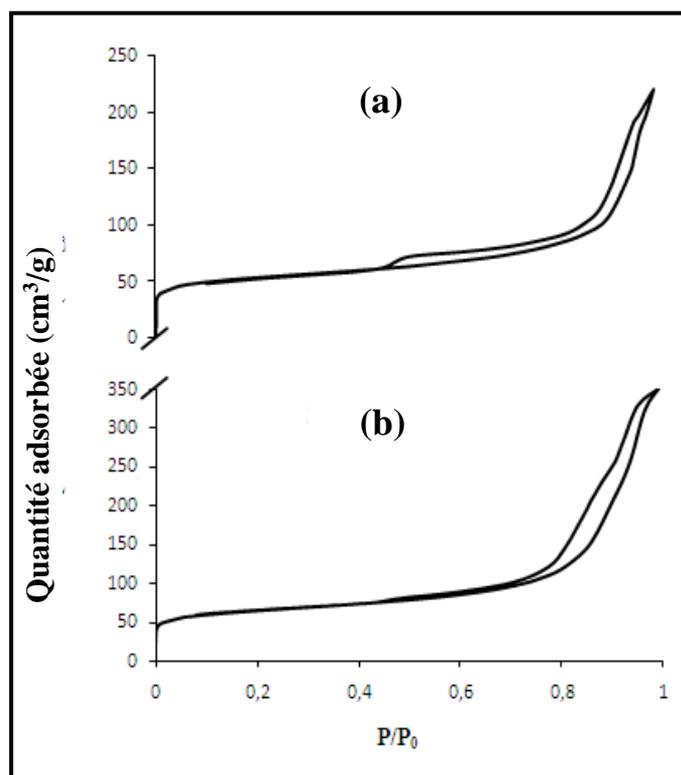


Figure 5 : Isothermes d'adsorption pour (a) $AlPO_4-5$ et (b) $SAPO_4-5$

Pour les solides préparés, ces isothermes ont l'allure d'isothermes de type I mais à pressions relatives élevées (à partir de $P/P_0=0,4$) le comportement est de type II. On remarque l'existence d'un palier horizontal qui traduit la saturation des pores malgré l'augmentation de la pression. A la fin de ce palier la surface du solide est entièrement recouverte de molécules de l'adsorbat et on parle d'adsorption monocouche. Aux pressions relatives élevées on voit que la quantité adsorbée augmente progressivement. Cette augmentation est probablement due à un épaissement de la couche adsorbée ce qui est caractéristique d'une adsorption multicouche sur des surfaces non microporeuses. Dans ce domaine, une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption peut être observée, cette dernière est probablement due à des vides inter-granulaires.

1.3.1. Détermination des surfaces spécifiques BET (σ_{BET}) :

La détermination du point correspondant à la formation d'une monocouche d'adsorbat permet de calculer la surface spécifique σ des différents solides. Cette dernière se calcule par la relation :

$$\sigma = \frac{A}{m_s} = \left(\frac{n_a^m}{m_s} \right) N_A \sigma_m$$

Où : A est la surface du solide entièrement recouverte de molécules adsorbées,

m_s est la masse du solide adsorbant,

n_a^m est appelée capacité monomoléculaire. C'est la quantité d'adsorbat nécessaire pour recouvrir la surface A d'une couche monomoléculaire.

N_a est le nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$)

σ_m est l'aire occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide recouvert d'une couche monomoléculaire. La valeur donnée par l'IUPAC pour l'azote adsorbé à sa température de liquéfaction est de $0,162 \text{ nm}^2$ [5].

Dans ce qui suit, la capacité monomoléculaire est exprimée en terme de volume de gaz rapporté aux conditions normales de température et de pression (0°C et 101325 Pa), c'est-à-dire le volume, noté V_a^m nécessaire pour recouvrir la surface d'un gramme du solide d'une couche monomoléculaire. La relation donnant la surface spécifique σ devient alors :

$$\sigma(\text{m}^2/\text{g}) = 4,353 \left(\frac{V_a^m (\text{cm}^3)}{m_s (\text{g})} \right)$$

Généralement l'équation transformée BET est utilisée comme une équation de référence pour la détermination de V_a^m . Cette équation s'écrit en terme de volume adsorbé V_a comme suit [6]:

$$\frac{P/P_0}{V_a(1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_a^m C} + \left[\frac{C - 1}{V_a^m C} \right] \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

ou encore :

$$\frac{1}{V_a \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{1}{V_a^m C} + \left[\frac{C - 1}{V_a^m C} \right] \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

Où : V_a est le volume adsorbé pour différentes valeurs de pression relative,

C est une constante liée à l'énergie d'adsorption de la première couche de l'adsorbat E_1 , à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat E_L , à la température T et à la constante des gaz parfaits R par la relation :

$$C = \text{Exp} \left(\frac{E_1 - E_L}{RT} \right)$$

La partie linéaire du graphique de $\frac{1}{V_a(P_0/p-1)}$ en fonction de la pression relative P/P_0 est le domaine dans lequel l'équation BET est vérifiée. Le calcul de la pente s et l'ordonnée à l'origine b de la droite BET va permettre de déterminer la constante C et le volume V_a^m en employant les relations :

$$C = \frac{s}{b} + 1 \qquad V_a^m = \frac{1}{bC}$$

La surface spécifique σ est donc déterminée comme suit :

$$\sigma = 4,353 \frac{V_a^m}{m_s} = 4.353 \frac{1}{m_s(s + b)}$$

Le domaine des pressions relatives où l'équation BET est vérifiée pour les solides $AlPO_4-5$ et $SAPO_4-5$ est représenté sur la *figure 6* où est tracée la droite d'équation transformée BET. La pente de cette courbe ainsi que l'ordonnée à l'origine vont nous permettre de déterminer la surface spécifique de ces solides. Les valeurs de V_a étant normalisées par rapport à la masse, m_s est prise égale à 1.

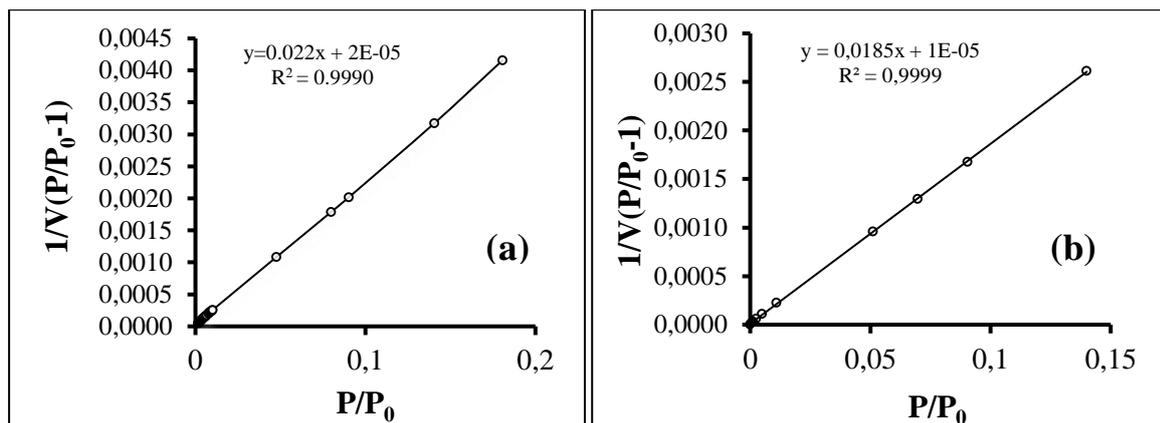


Figure 6: Domaine de pressions relatives où l'équation BET transformée est vérifiée pour (a) $AlPO_{4-5}$ et (b) $SAPO_{4-5}$

Le tableau 2 regroupe les résultats obtenus.

Tableau 2: Surfaces spécifiques obtenues par la méthode BET.

Echantillons	s	b	C	V_a^m (cm ³ /g)	σ_{BET} (m ² /g)
$AlPO_{4-5}$	0,022	$2 \cdot 10^{-5}$	1101	45,41	197,68
$SAPO_{4-5}$	0,018	10^{-5}	1801	55,52	241,70

Les résultats obtenus montrent que l'insertion du silicium dans la structure $AlPO_{4-5}$ mène à une augmentation de la surface spécifique de ce dernier indiquant une modification de la porosité de notre aluminophosphate. Ceci est probablement dû à un changement de la morphologie cristalline.

Les valeurs de σ_{BET} obtenues sont du même ordre de grandeur des celles trouvées dans la littérature où une valeur de $\sigma_{BET} = 203 \text{ m}^2/\text{g}$ est donnée pour l' $AlPO_{4-5}$ par K. Joseph et al [7], et de $\sigma_{BET} = 278 \text{ m}^2/\text{g}$ est obtenue pour le $SAPO_{4-5}$ par Bo-Ya-Hsu et al [8].

1.3.2. Détermination de la surface externe σ_t et du volume microporeux :

Les isothermes d'adsorption nous permettent également de calculer la surface externe et le volume microporeux par la méthode t-plot.

La surface externe σ_t est la surface sur laquelle peut se former une couche multimoléculaire d'adsorbat dont l'épaisseur, notée t , augmente avec la pression relative d'équilibre.

La couche adsorbée par un gramme d'adsorbant est supposée liquide et occupe donc un volume V .

$$V = \frac{n_a M}{m_s \rho_l}$$

Où : n_a : la quantité d'azote adsorbée,

m_s : la masse de l'adsorbant,

M : la masse molaire de l'adsorbat (pour l'azote $M=28$ g/mole),

ρ_l : la masse volumique de l'adsorbat à l'état liquide (pour l'azote $\rho_l = 0,809$ g/cm³).

Pour l'azote, et en exprimant la quantité adsorbée en volume d'azote adsorbé par gramme d'adsorbant V_a , le volume occupé dans l'adsorbant est donné comme suit [5] :

$$V \text{ (cm}^3\text{)} = 0,001547 V_a \text{ (cm}^3\text{/g)}$$

La surface σ_t d'un gramme d'adsorbant, recouverte par la couche adsorbée, d'épaisseur t , est donc telle que :

$$\sigma_t = V/t$$

La méthode t -plot consiste à tracer une courbe transformée t où la quantité d'azote adsorbée (exprimée en volume dans notre cas) est fonction de l'épaisseur « t » de la couche multimoléculaire adsorbée. Les valeurs de cette épaisseur sont obtenues par l'équation de Harkins et Jura [26] qui la lie à la pression relative d'équilibre comme suit :

$$t = \left(\frac{13,99}{0,034 - \log(P/P_0)} \right)^{0,5}$$

Où l'épaisseur t est exprimée en Angström.

La *figure 7* représente les courbes transformées t pour les solides AlPO₄₋₅ et SAPO₄₋₅ préparés. Nous pouvons noter que cette courbe ne passe pas par l'origine. Par ailleurs, pour des épaisseurs t supérieures à 3,5 Å, l'évolution du volume adsorbé avec l'épaisseur de la

couche multimoléculaire est linéaire et on peut tracer une droite dont la pente s va nous permettre de déterminer la surface externe σ_t exprimée en m^2/g en employant la relation :

$$s = \frac{\Delta V_a}{\Delta t} = \frac{\sigma_t}{15,47}$$

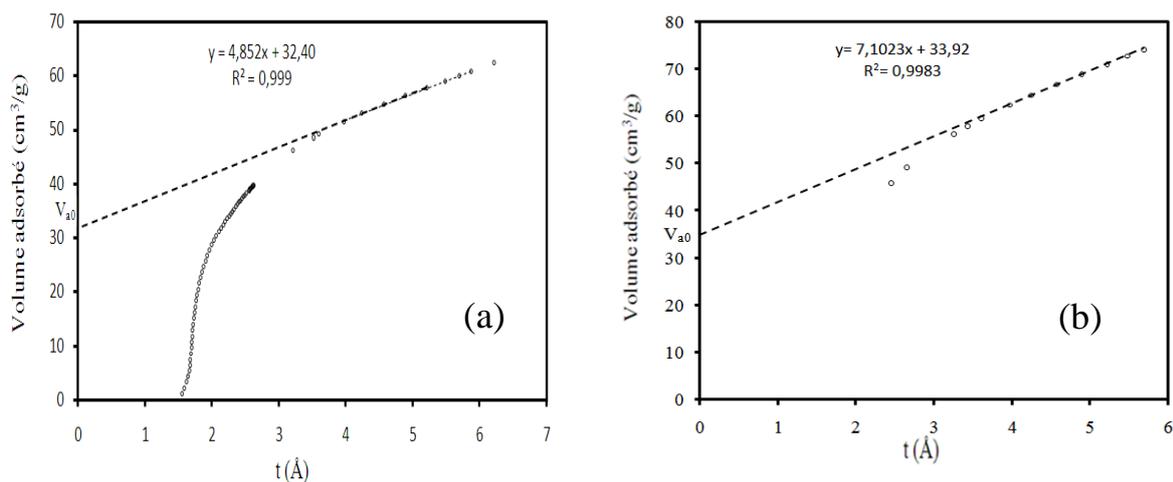


Figure 7: Courbes transformée t pour (a) $AlPO_4-5$ et (b) $SAPO_4-5$

Les valeurs des surfaces externes et des volumes microporeux sont regroupés dans le *tableau 3*.

Tableau 3: Volumes microporeux et surfaces externes des solides préparés, obtenus par la méthode- t

échantillons	s	V_{a0}	$V_{\mu}(cm^3/g)$	$\sigma_t (m^2/g)$	$\sigma_{BET} - \sigma_t$
$AlPO_4-5$	4,852	32,40	0,0501	75,06	122,62
$SAPO_4-5$	7,102	33,92	0,0525	109,87	131,83

Nous observons sur les résultats obtenus, une augmentation de la valeur du volume microporeux lorsque le silicium est inséré dans l' $AlPO_4-5$ ce qui permet de noter que le volume microporeux évolue dans le même sens que la surface BET entre les deux solides préparés.

Les valeurs $\sigma_{BET} - \sigma_t$ nous permettent de donner les surfaces microporeuses équivalentes des solides étudiés et donc donner une estimation sur l'homogénéité texturales

des grains qui les constituent. Ainsi nous pouvons constater que pour la structure dopée au silicium, la surface externe est relativement importante indiquant la présence de zones non microporeuses.

1.3.3. Répartition de la taille moyenne des pores :

Pour les structures microporeuses Horvath et Kawazoe ont établi une relation entre la pression relative de remplissage et la taille des pores r . Dans le cas où la molécule adsorbée est l'azote et à sa température de liquéfaction cette relation s'écrit [5] :

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{61,23}{r - 0,64} \left[\frac{1,895 \cdot 10^{-3}}{(r - 0,32)^3} - \frac{2,709 \cdot 10^{-7}}{(r - 0,32)^9} - 0,05014 \right]$$

En employant cette relation, les diamètres moyens des pores sont déterminés pour les différentes valeurs des pressions relatives.

Les valeurs du diamètre moyen Φ_{HK} correspondant aux deux structures microporeuses sont regroupées dans le *tableau 4*.

Tableau 4 : Diamètres moyens des pores pour les supports préparés.

Matériau	Φ_{HK} (Å)
AlPO ₄₋₅	7,199
SAPO ₄₋₅	10,394

Les valeurs obtenues sont comprises entre 7 et 11 Å, ce qui est caractéristique d'une texture microporeuse et en bon accord avec la littérature [4].

2. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS SUPPORTES :

Dans cette partie du travail, les résultats des caractérisations des catalyseurs supportés sont présentés pour les catalyseurs à un taux de 20% en TiO_2 .

2.1. Analyse par diffraction des rayons X :

Les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X pour le $\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4\text{-5}$ et le $\text{TiO}_2/\text{SAPO}_4\text{-5}$ sont présentés sur la *figure 10*.

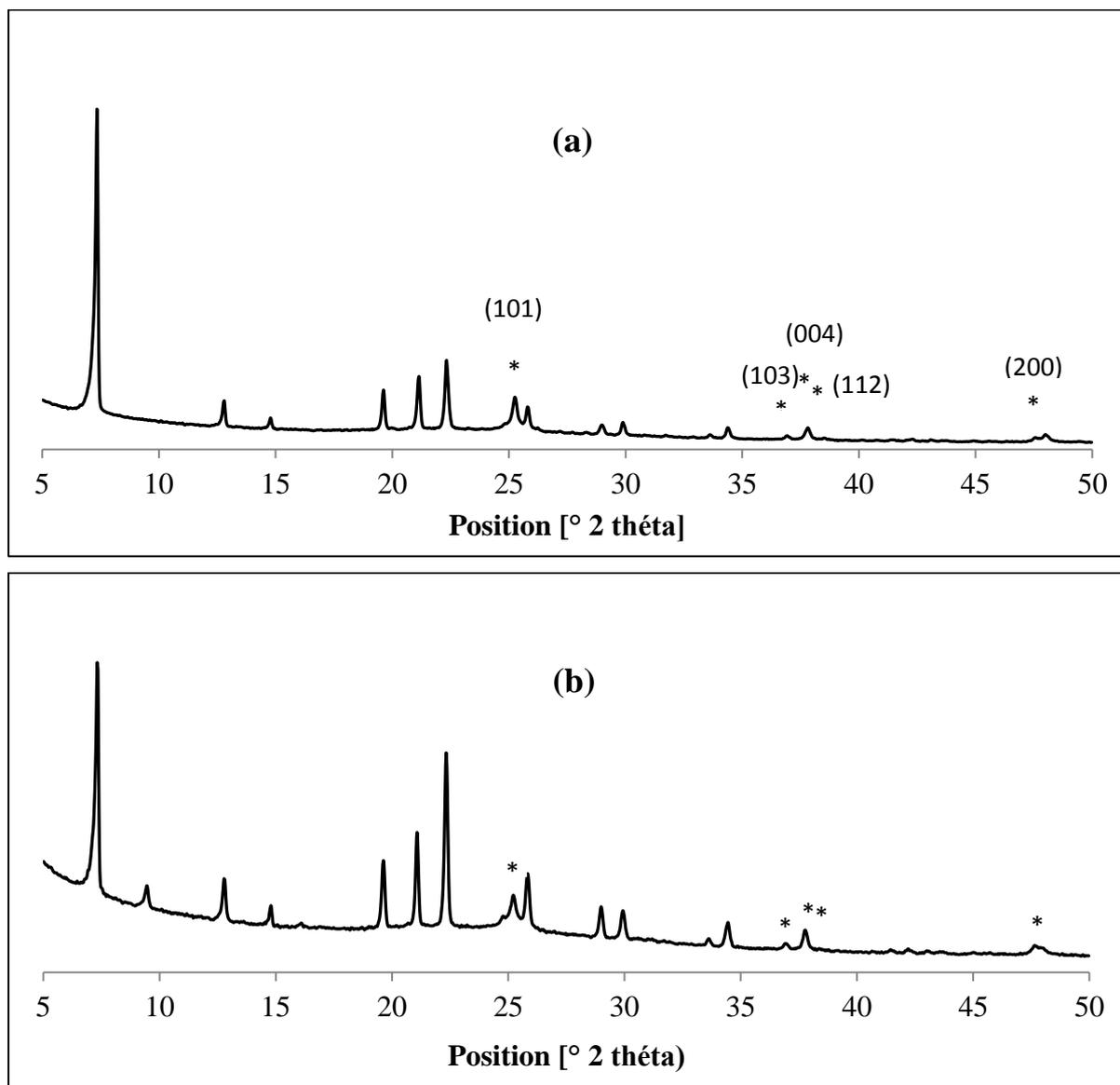


Figure 10: Spectre de diffraction X des catalyseurs supportés

(a) $\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4\text{-5}$

(b) $\text{TiO}_2/\text{SAPO}_4\text{-5}$

Une comparaison de ces spectres avec les spectres des supports montre :

- La présence de la phase anatase du dioxyde de titane caractérisée par des pics de diffraction à $2\theta = 25,26^\circ, 36,91^\circ, 37,38,54^\circ$ et $47,99^\circ$ [9].
- La teneur en TiO_2 semble moins importante pour le catalyseur supporté par l' $AlPO_4-5$ comparé à celui supporté par le $SAPO_4-5$
- Diminution des intensités des pics qui pourrait probablement être du à la diminution du pourcentage de la phase AFI au détriment de la phase anatase.

Le *tableau 5* regroupe les valeurs de la taille moyenne des grains des phases présentes dans les catalyseurs préparés. Pour la phase anatase du dioxyde de titane, le calcul est effectué en prenant la largeur à mi hauteur du pic correspondant à la famille des plans (101).

Tableau 5 : Taille moyenne des cristaux pour les phases aluminophosphates et dioxyde de titane dans les catalyseurs préparés.

Solides		Angle de Bragg θ (°)	FWHM (°)	Taille moyenne des cristallites D_c (Å)
$TiO_2/AlPO_4-5$	$AlPO_4-5$	3,67030	0,1151	4,23
	TiO_2	12,63170	0,1535	9,25
$TiO_2/SAPO_4-5$	$SAPO_4-5$	3,65970	0,1151	4,23
	TiO_2	12,61365	0,1535	9,25

Les résultats obtenus montrent une augmentation de la taille moyenne des cristallites de l' $AlPO_4-5$ après imprégnation. Par contre, l'ajout du TiO_2 n'a pas modifié la taille moyenne des cristallites du $SAPO_4-5$.

2.2. Analyse par microscopie électronique à balayage :

La microscopie électronique à balayage nous a permis de vérifier la bonne imprégnation du TiO_2 sur l' $AlPO_4-5$ et le $SAPO_4-5$ et d'observer son effet sur la morphologie cristalline de ces supports.

2.2.1. $\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4\text{-5}$:

La micrographie obtenue montre que le dépôt du TiO_2 n'a pas modifié la morphologie du support $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Toutefois on observe que les grains caractéristiques du TiO_2 ne sont visiblement pas d'une grande abondance sur la surface du support.

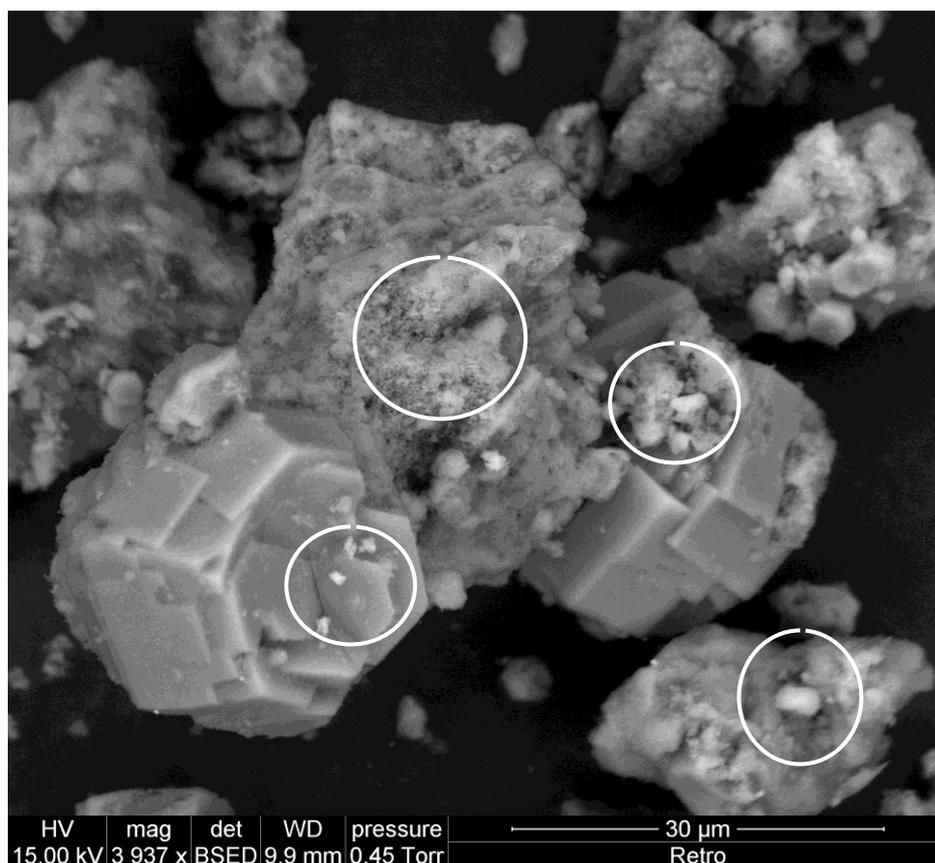


Figure 11 : Micrographie obtenue par le MEB pour le $\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4\text{-5}$

2.2.2. $\text{TiO}_2/\text{SAPO}_4\text{-5}$:

Les micrographies obtenues montrent que l'ajout du TiO_2 ne semble pas avoir un effet sur la morphologie cristalline du $\text{SAPO}_4\text{-5}$ préparé. Elles mettent en évidence la bonne imprégnation du TiO_2 sur ce support où nous observons que les cristaux du $\text{SAPO}_4\text{-5}$ sont enrobés d'une couche de dioxyde de titane.

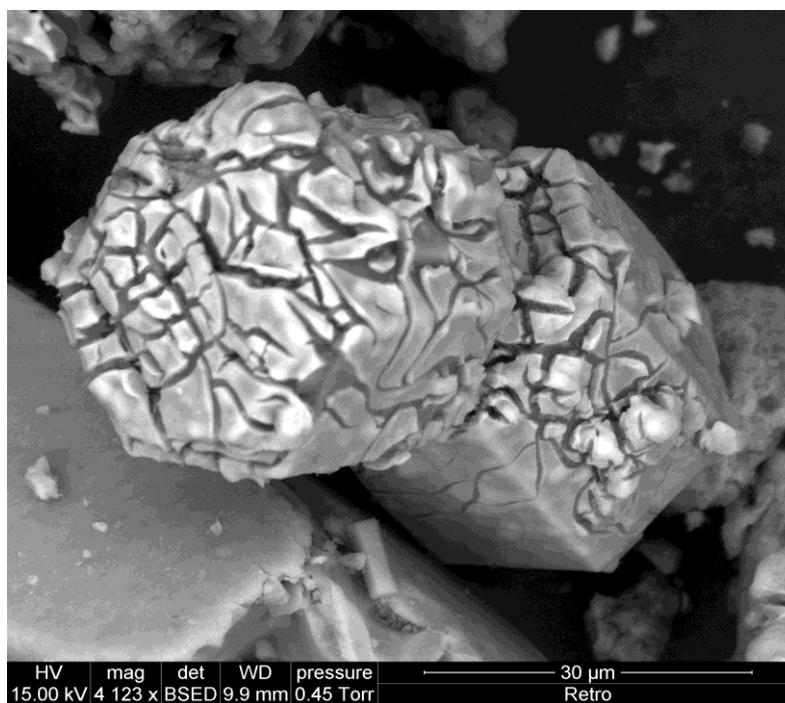
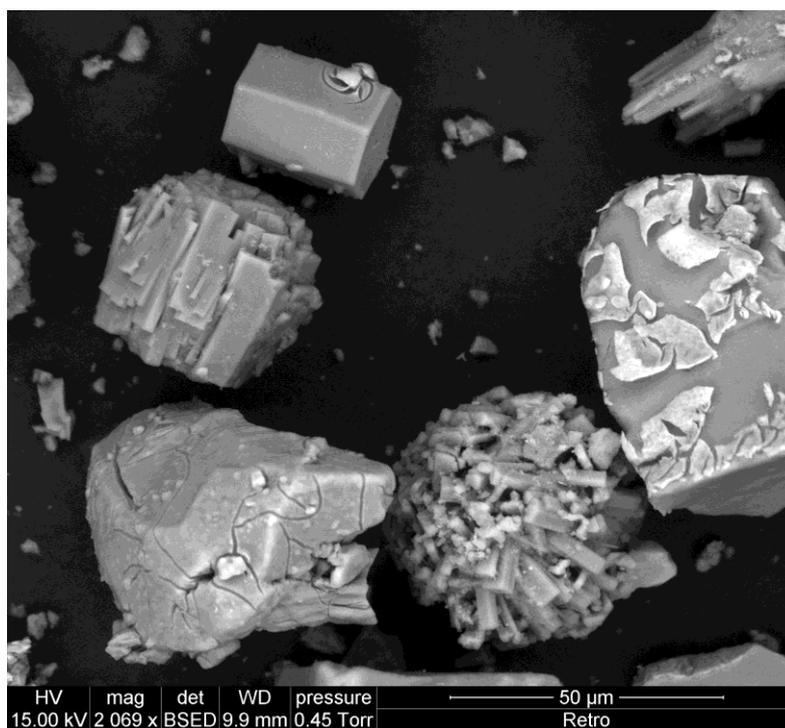


Figure 12 : Micrographies obtenues par le MEB pour le TiO₂/SAPO₄₋₅

2.3. Etude texturale par adsorption désorption de l'azote - la méthode BET :

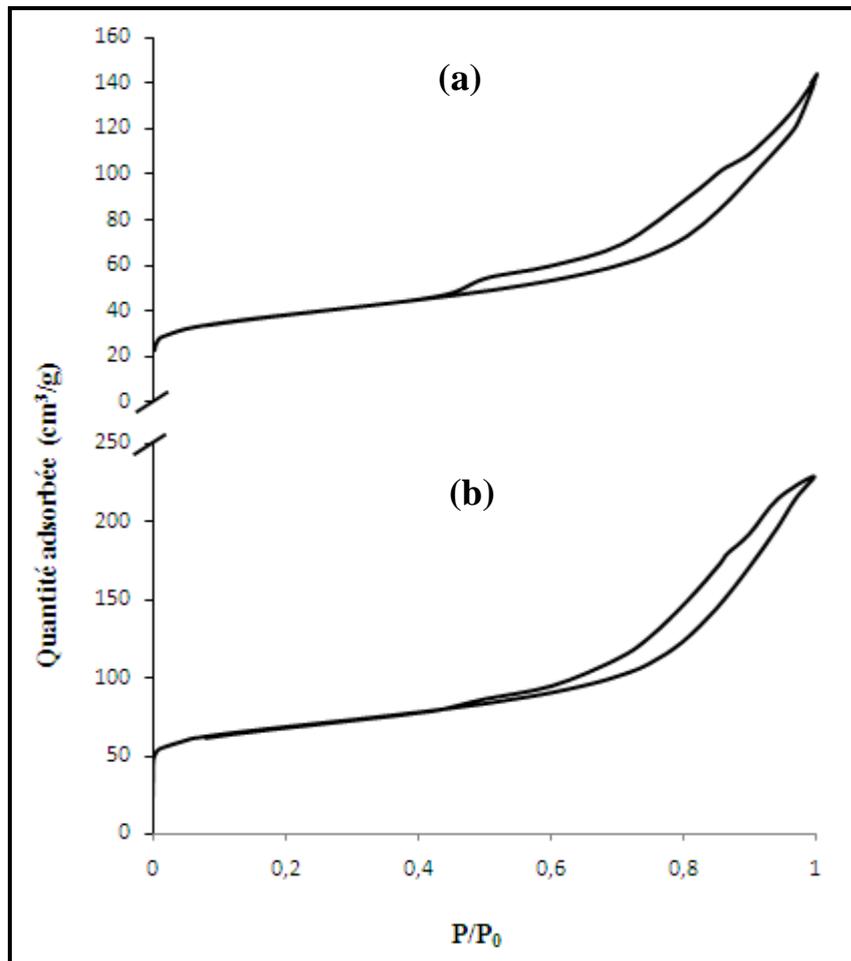


Figure 13: Isothermes d'adsorption des solides (a)TiO₂/AlPO₄₋₅ et (b) TiO₂/SAPO₄₋₅

D'après les isothermes obtenues, on remarque que l'ajout du TiO₂ n'a pas modifié l'allure des isothermes. Nous observons une légère inclinaison du palier de saturation pour l'AlPO₄₋₅. Cela peut être expliqué par la diminution du caractère microporeux après imprégnation.

Pour le SAPO₄₋₅, le dépôt du TiO₂ n'a pas modifié l'allure de l'isotherme.

2.3.1. Détermination des surfaces spécifiques BET (σ_{BET}) :

Dans la *figure 14* sont représentés les domaines des pressions relatives où l'équation BET est vérifiée pour les catalyseurs supportés.

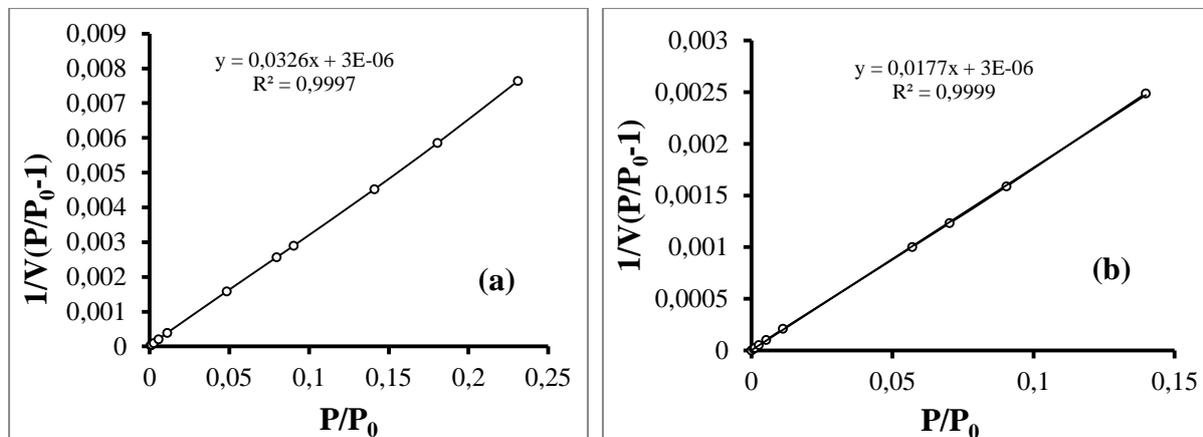


Figure 14: domaine de pression relatives où l'équation transformée BET est vérifiée pour
 (a) TiO₂/AlPO₄₋₅ (b) TiO₂/SAPO₄₋₅

Le tableau 7 regroupe les résultats obtenus.

Tableau 7 : Surfaces spécifiques obtenues par la méthode BET

Echantillons	s	b	C	V_a^m (cm ³ /g)	σ_{BET} (m ² /g)
TiO ₂ /AlPO ₄₋₅	0,0326	$3 \cdot 10^{-6}$	10667,6667	31,25	136,02
TiO ₂ /SAPO ₄₋₅	0,0177	$3 \cdot 10^{-6}$	5667,66667	58,81	256,01

On observe sur ces résultats que le dépôt du TiO₂ mène à une diminution de la surface spécifique dans le cas de l'AlPO₄₋₅ et une légère augmentation pour le SAPO₄₋₅. Cela peut être expliqué par la manière avec laquelle le catalyseur est déposé sur les supports aluminophosphates.

2.3.2. Détermination de la surface externe σ_t et du volume microporeux :

La figure 15 et le tableau 8 montrent les résultats obtenus par la méthode de t-plot.

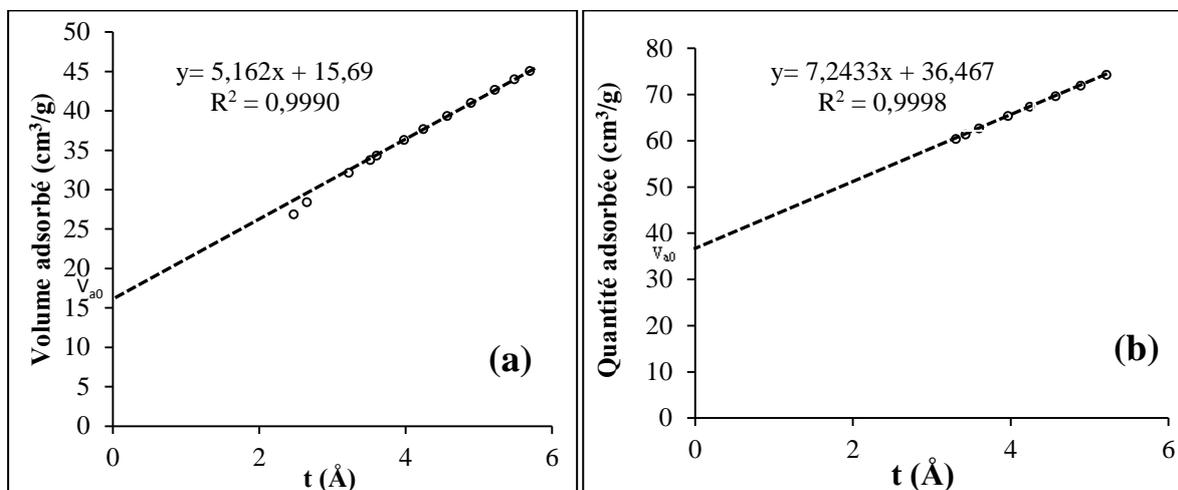


Figure 15 : Courbes transformée t pour

(a) l'AlPO₄-5Ti et (b) SAPO₄-5Ti

Tableau 8 : Volumes microporeux et surfaces externes des solides préparés, obtenus par la méthode-t

Echantillons	s	V _{a0}	V _μ (cm ³ /g)	σ _t (m ² /g)	σ _{BET} - σ _t
TiO ₂ /AlPO ₄ -5	5,162	15,69	0,0243	79,86	56,16
TiO ₂ /SAPO ₄ -5	7,243	36,47	0,0564	112,05	143,96

Les résultats obtenus montrent que l'ajout du TiO₂ a une influence sur les propriétés texturales de nos supports. En effet, pour l'AlPO₄-5 une diminution du volume microporeux est observée. Une augmentation de la surface externe est également notée indiquant une diminution du caractère microporeux probablement du au dépôt du dioxyde de titane.

Pour le SAPO₄-5, l'imprégnation du TiO₂ n'a pas mené à une modification du volume microporeux mais a augmenté la surface externe.

2.3.3. Répartition de la taille des pores :

Les valeurs des diamètres moyens des pores pour les catalyseurs supportés sont regroupées dans le *tableau 9*.

Tableau 9: *Diamètres moyens des pores des catalyseurs supportés.*

Matériau	Φ_{HK} (Å)
TiO ₂ /AlPO ₄ -5	10,392
TiO ₂ /SAPO ₄ -5	10,432

Ces résultats montrent que l'ajout du TiO₂ n'a pas beaucoup influencé le diamètre moyen des pores du SAPO₄-5, contrairement à l'AlPO₄-5.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Nuffield, *X-Ray Diffraction Methods*, Eds John Willey & Sons Inc., (1966)
- [2] S. T Wilson, E. M. Flanigen, U.S. Patent 4,567,029 (1986)
- [3] Lok, B., Messina, C., Patton, R., Gajek, R., Cannan, T., Flanigen, E., 4,440,871, U.S. Patent, (1984)
- [4] H. Hentit, *Elaboration et caractérisation de solides microporeux de type MeAPO-5 et MeAPO-11 (Me : Fe, Sn, Co)*, (2008)
- [5] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Lewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, Techniques de l'ingénieur*, 1050
- [6] S. Brunauer, H. P. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309
- [7] K. Joseph Antony Raj, V.R. Vijayaraghavan, *J. Chem. Sci.*, 116 (2004) 107
- [8] Bo-Ya-Hsu, Soofin Cheng, Jin-Ming-Chen. *J.mol.cat A: Chemical* 149 (1999) 7
- [9] M. Horn, C.F. Schwerdtfeger, E.P. Meagher, *Z. Kristallogr, Kristallgeom., Kristallphys. Kristallchem.* 136 (1972) 273

CHAPITRE IV :
EVALUATION DES PROPRIETES PHOTOCATALYTIQUES
DES CATALYSEURS PREPARES

L'objectif de cette partie du travail est de valoriser les catalyseurs préparés. Pour ce faire, des tests catalytiques sont réalisés pour la réaction de photodégradation d'un colorant, le carmin d'indigo en milieu aqueux.

1. MODE OPERATOIRE :

1.1. Dispositif utilisé pour les tests catalytiques :

Le dispositif expérimental utilisé pour les tests catalytiques comprend un aquarium avec des parois miroitées permettant l'obtention d'une meilleure intensité et une meilleure protection des radiations, une source de radiations ultraviolettes (UV) et un agitateur magnétique qui permet l'homogénéisation de la suspension. *La figure 1* illustre le dispositif utilisé.

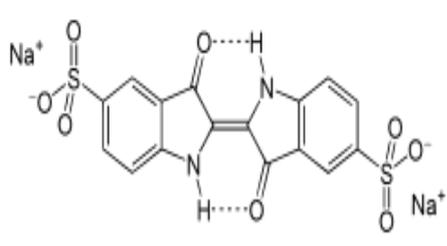


Figure1 : Dispositif utilisé pour les tests catalytiques

1.2. Préparation des solutions :

Pour caractériser l'activité photocatalytique des catalyseurs préparés, nous avons choisi le colorant Carmin d'indigo comme polluant modèle. C'est un colorant bleu (numéro E132) extrait naturel de l'indigotier. Quelques caractéristiques physico-chimiques de ce colorant sont regroupées dans le *tableau 1*.

Tableau 1 : Quelques caractéristiques physico-chimiques du carmin d'indigo

Formule	Masse molaire (g/mol)	λ_{\max} (nm)	Apparence
 $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$	466,353 ± 0,026	608	poudre violacée

Pour toutes les expériences, nous nous intéressons uniquement à la disparition du colorant en fonction du temps d'irradiation, sans tenir compte les produits intermédiaires formés au cours du processus de photodégradation.

Pour nos tests, un volume de 200 ml de la solution du colorant, à 16 mg/l, est utilisé.

Le catalyseur est ensuite ajouté à ce volume afin d'obtenir une solution de concentration en catalyseur de 1 g/l.

1.3. Tests catalytiques :

Les tests de photodégradation ont été effectués respectant un mode opératoire qui comprend les étapes suivantes :

- La suspension (solution de colorant + catalyseur) est laissée sous agitation pendant 30 minutes en absence de la lumière pour que l'équilibre d'adsorption soit atteint.
- la suspension est illuminée avec la source de radiations UV pendant 4 heures.

Pour poursuivre la cinétique de la photodégradation, des échantillons de 6 ml environ sont prélevés à des intervalles de temps bien définis au cours de la réaction.

Ces échantillons vont être ensuite centrifugés pendant 30 minutes à une vitesse de 3400 tours/minutes pour être analysés par spectrophotométrie UV-Visible.

1.4. Analyse par spectroscopie UV-visible:

1.4.1. Principe de la spectrophotométrie UV-visible:

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Cette méthode d'analyse est basée sur la loi de Beer-Lambert [1].

Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultra-violet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons utilisent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau d'énergie supérieur. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm, et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm.

Un milieu homogène traversé par de la lumière absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'onde et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.

➤ *Loi de Beer-Lambert*

Soit un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde λ traversant un milieu homogène d'épaisseur l . le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est donné par la loi de Lambert :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

I_0 : intensité de la lumière traversée.

I : intensité de la lumière transmise.

A : absorbance.

Le rapport $\frac{I_0}{I}$ est la transmission.

La densité optique des solutions est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de l'espèce chimique.

- Si le milieu homogène est une solution d'un composé à la concentration molaire c (exprimé en mol.L⁻¹), absorbant dans un solvant transparent on a alors :

$$k = \epsilon C$$

k est le coefficient d'absorption.

- L'intensité des radiations transmises est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda}.l.C$$

A_{λ} : est l'absorbance de la solution à la longueur d'onde λ

C : (mol.l^{-1}) est la concentration de l'espèce absorbante.

l : (cm) est le trajet optique.

ϵ_{λ} : ($\text{mol}^{-1}.\text{l.cm}^{-1}$) : est le coefficient d'extinction molaire, c'est une grandeur intrinsèque d'un composé dans des conditions données. ϵ dépend de la longueur d'onde utilisée, de la température et de la nature du solvant.

1.4.2. Appareil utilisé :

L'analyse de nos échantillons a été effectuée avec un spectrophotomètre UV-visible (DR/4000 U spectrophotometer HACH) (figure 2).

La spectrophotométrie UV-visible permet de suivre la décoloration des solutions grâce aux absorbances qui évoluent en fonction du temps de traitement.

On fait régler le spectrophotomètre à la longueur d'onde du Carmin d'indigo qui vaut 608 nm et on passe les échantillons déjà centrifugés.



Figure 2 : Spectrophotomètre UV-visible (DR/4000 U spectrophotometer HACH)

2. RESULTATS DES TESTES CATALYTIQUES :

2.1 Tests préliminaires :

Des tests préliminaires ont été réalisés pour tester l'efficacité des solides préparés. Les résultats sont présentés sur la figure 3. Ils montrent que le $\text{TiO}_2/\text{SAPO}_{4-5}$ a donné le meilleur résultat de dégradation comparativement au $\text{TiO}_2/\text{AlPO}_{4-5}$. Il sera donc choisi pour valoriser ses propriétés photocatalytiques et étudier l'effet du taux d'imprégnation sur la photodégradation.

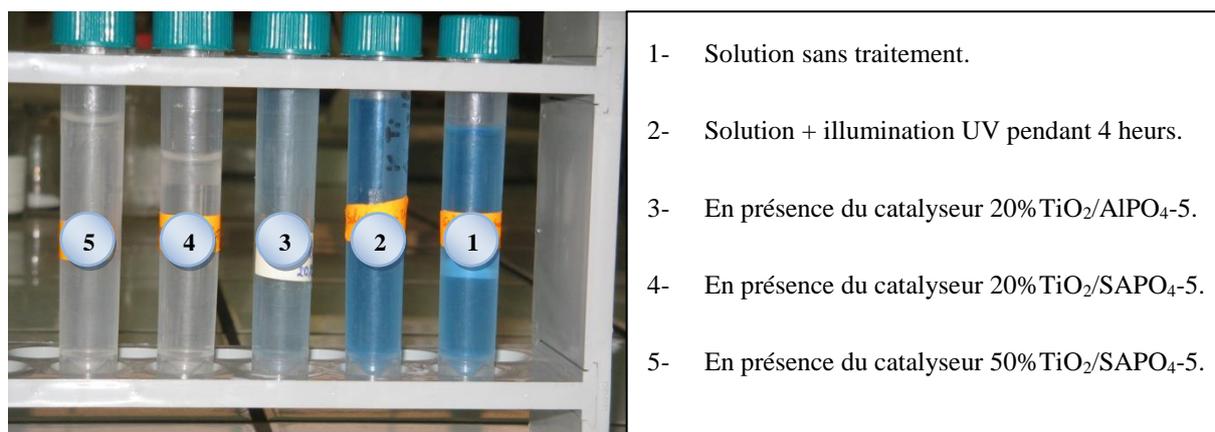


Figure 3 : Résultats des tests préliminaires de la photodégradation du Carmin d'indigo.

2.2. Suivi de la décoloration du Carmin d'indigo :

Le taux de décoloration est calculé en fonction des absorbances comme suit :

$$R = \frac{ABS_0 - ABS_t}{ABS_0}$$

Où : ABS_0 et ABS_t sont les absorbances initiale et à un temps t

Cette équation peut être écrite en fonction de la concentration :

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0}$$

La figure 4 représente les cinétiques de la photodégradation du Carmin d'indigo en présence du catalyseur $\text{TiO}_2/\text{SAPO}_{4-5}$ à différents taux d'imprégnation.

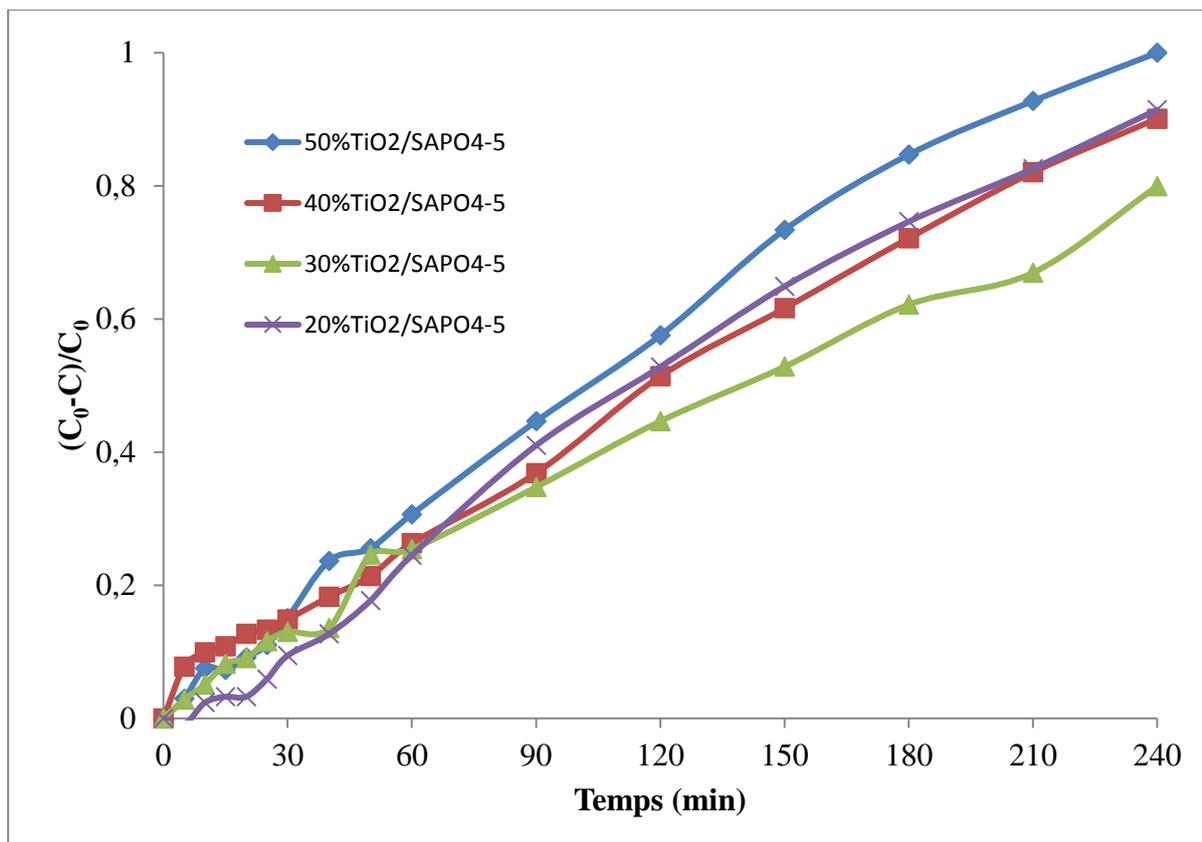


Figure 4: Evolution du taux de décoloration du Carmin d'indigo en fonction du temps en présence du catalyseur $TiO_2/SAPO_4-5$.

Les courbes obtenues montrent que les quatre catalyseurs ont donné de bons résultats, et que le catalyseur à 50% de TiO_2 possède l'activité photocatalytique la plus importante pour la dégradation du Carmin d'indigo, suivi du catalyseur à 20%, puis 40% et enfin celui à 30%.

2.3. Cinétique de la décoloration :

La cinétique de décoloration est déterminée à partir des valeurs des absorbances à 608 nm. La détermination de la constante de vitesse ' k ' permet de donner un ordre de grandeur de la vitesse. La vitesse d'une réaction bilan s'écrit comme suit :

$$-\frac{d[\text{colorant}]}{dt} = k[\text{colorant}]^n$$

n : ordre global de la réaction.

k : constante cinétique de la réaction.

t : temps de traitement.

[colorant] : concentration du colorant à l'instant t .

Une réaction chimique est d'ordre 1 si l'on peut écrire sa vitesse sous la forme suivante :

$$-\frac{dC}{dt} = kC$$

Après une intégration limitée de cette équation avec les bornes ($t=0, C=C_0$) et en conservant un volume constant, on obtient :

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt$$

D'après la loi de Beer-Lambert $C = ABS \times \varepsilon \times l$;

Alors tracer $\ln \frac{C_0}{C}$ revient à tracer $\ln \frac{ABS_0}{ABS}$.

En traçant la courbe $\ln \frac{C_0}{C}$ en fonction du temps de traitement, on obtient une courbe dont la pente représente la constante de vitesse de la réaction.

La *figure 5* représente la cinétique de la décoloration du Carmin d'indigo avec les différents catalyseurs.

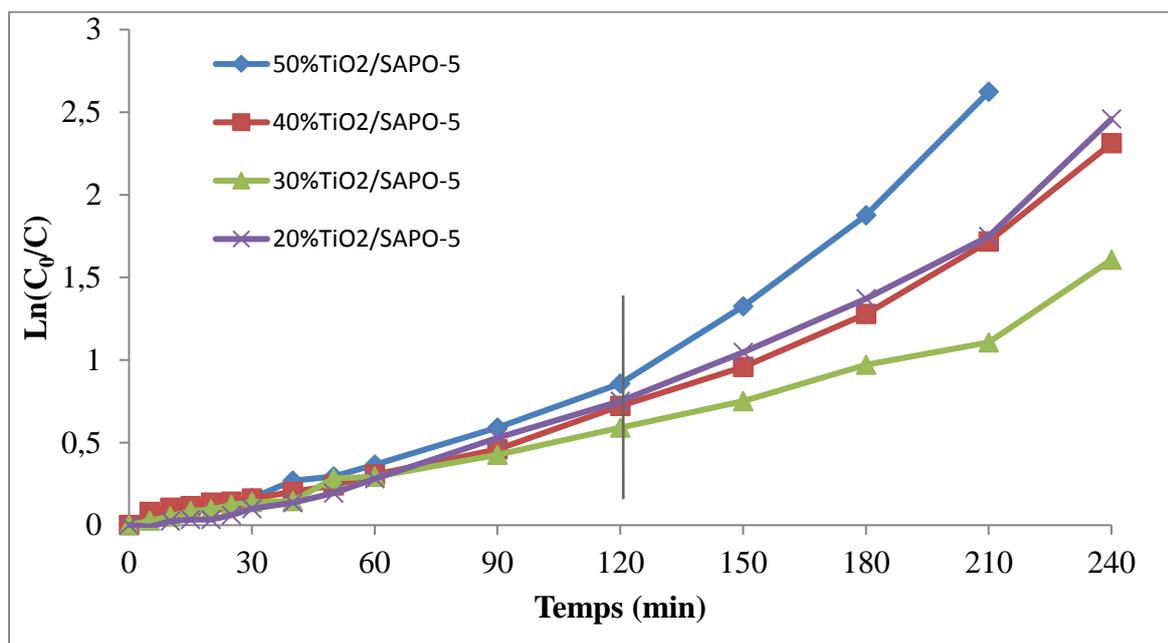


Figure 5 : Cinétique de décoloration du Carmin d'indigo en fonction du temps de traitement.

On peut voir sur ces courbes cinétiques que la décoloration se fait en deux étapes correspondant à deux constantes de vitesses différentes k_1 et k_2 .

Les figures 6 (a) et (b) montrent les deux parties linéaires dont les pentes vont nous permettre de déduire les constantes de vitesse des deux étapes pour chaque catalyseur.

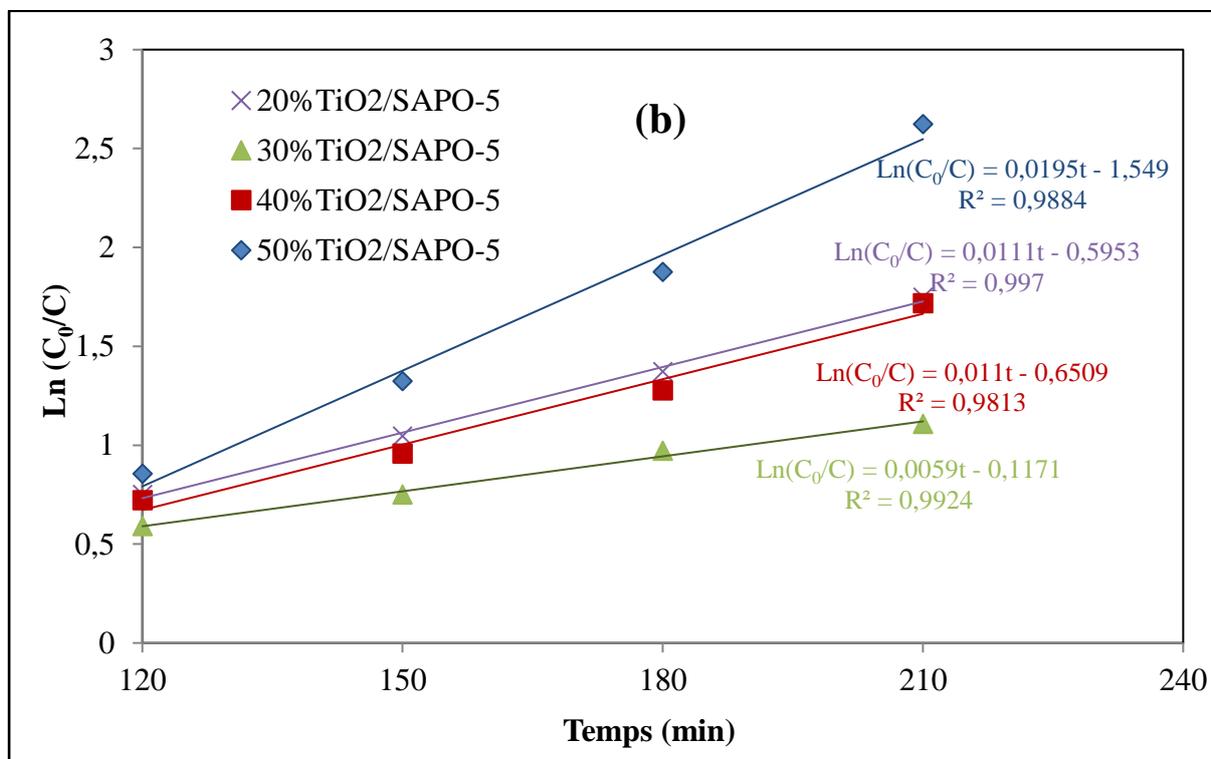
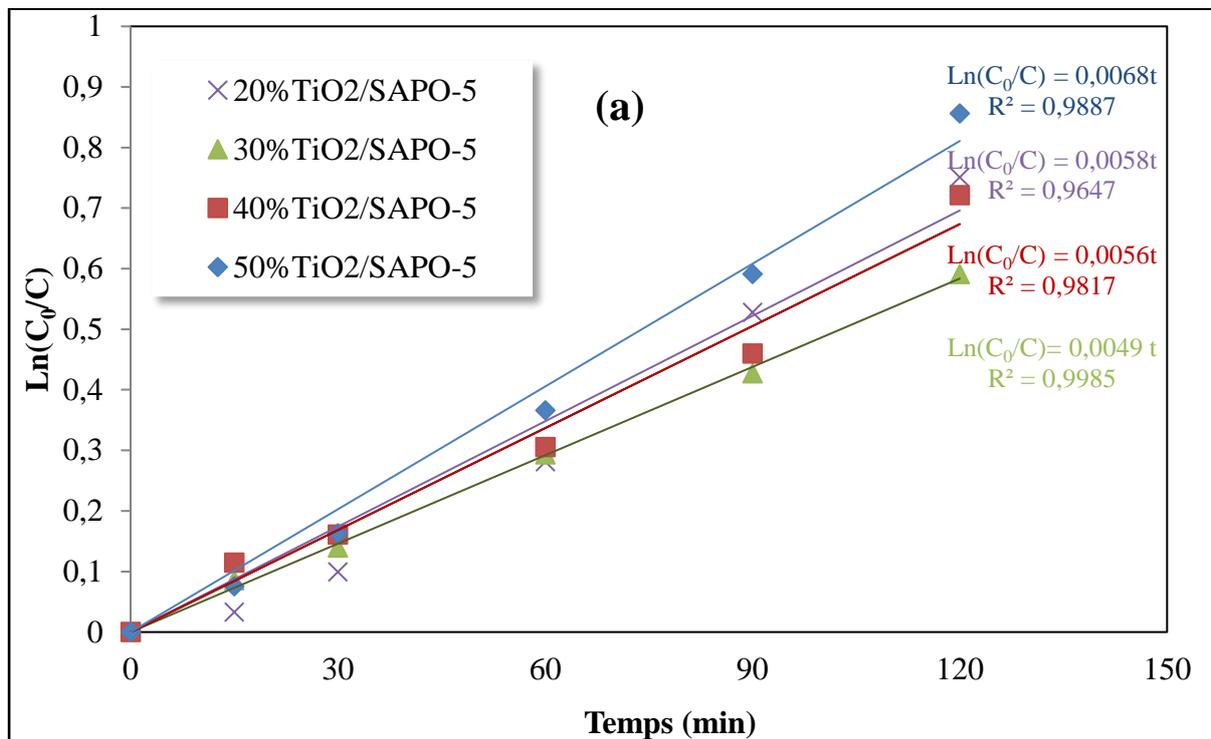


Figure 6 : Domaine de linéarité des courbes de la cinétique

Le tableau 2 regroupe les constantes de vitesse des deux étapes de la réaction de photodégradation en présence du catalyseur $\text{TiO}_2/\text{SAPO}_{4-5}$ à différents taux de TiO_2 .

Tableau 2 : Constantes des vitesses des catalyseurs préparés.

Catalyseur		20% $\text{TiO}_2/\text{SAPO}_{4-5}$	30% $\text{TiO}_2/\text{SAPO}_{4-5}$	40% $\text{TiO}_2/\text{SAPO}_{4-5}$	50% $\text{TiO}_2/\text{SAPO}_{4-5}$
Constantes de vitesse (min^{-1})	k_1	0,0058	0,0049	0,0056	0,0068
	k_2	0.0111	0.0059	0.0110	0.0195

Les valeurs des constantes de vitesse obtenues k_1 et k_2 montrent que la première étape de la réaction est plus lente que la deuxième. Ces résultats, appuyés par la littérature [2] nous permettent de proposer un mécanisme réactionnel qui se fait en deux étapes :

- La première étape consiste en la destruction des cycles aromatiques et probablement des liaisons doubles présents dans la molécule du carmin d'indigo ce qui nécessite un temps plus important et donc une constante de vitesse plus petite.
- Dans la seconde étape, il ne reste que des liaisons faciles à casser ce qui implique une augmentation de la valeur de la constante de vitesse.

2.4. Influence de la température sur la réaction de photodégradation en présence des catalyseurs :

Afin d'étudier l'influence de la température sur la réaction, les tests catalytiques sont conduits pour quatre valeurs de la température (20, 30, 40 et 50°C). Pour que la suspension soit maintenue à la température souhaitée, la réaction est réalisée dans un bain thermostaté (figure 7).

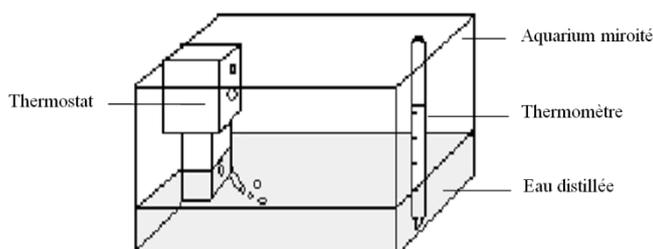


Figure 7 : Schéma du bain thermostaté

Le suivi cinétique de la réaction de photodégradation du carmin d'indigo, à différentes températures, est effectué en présence des catalyseurs 20%TiO₂/SAPO₄₋₅ et 50%TiO₂/SAPO₄₋₅. Les résultats sont présentés sur la figure 8.

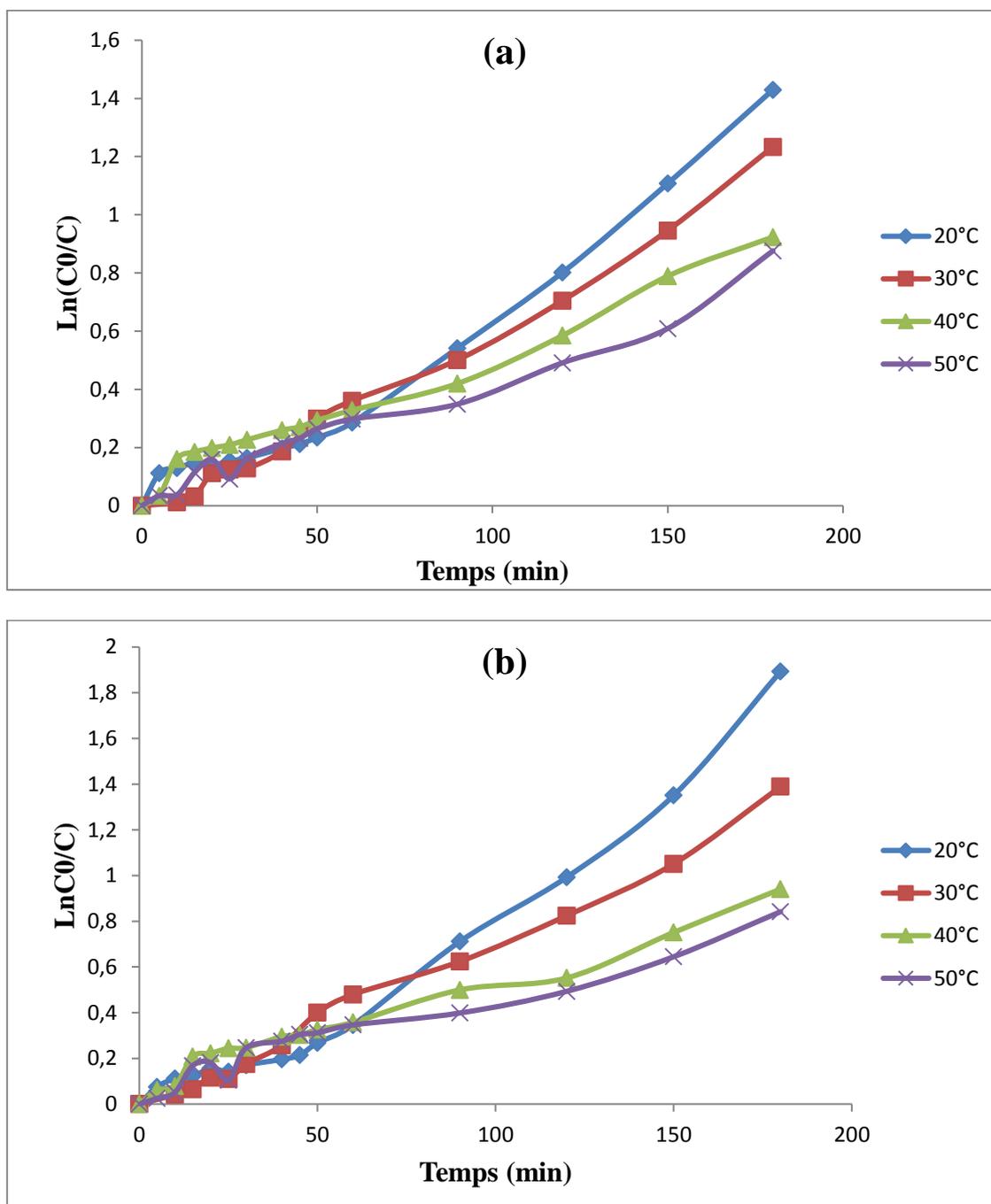


Figure 8 : Cinétique de décoloration en fonction de la température pour (a) 20%TiO₂/ SAPO₄₋₅ et (b) 50%TiO₂/SAPO₄₋₅

La figure 9 donne le domaine de linéarité des courbes ce qui nous permettra de déterminer les constantes de vitesses, de la première étape de réaction, pour chaque valeur de température.

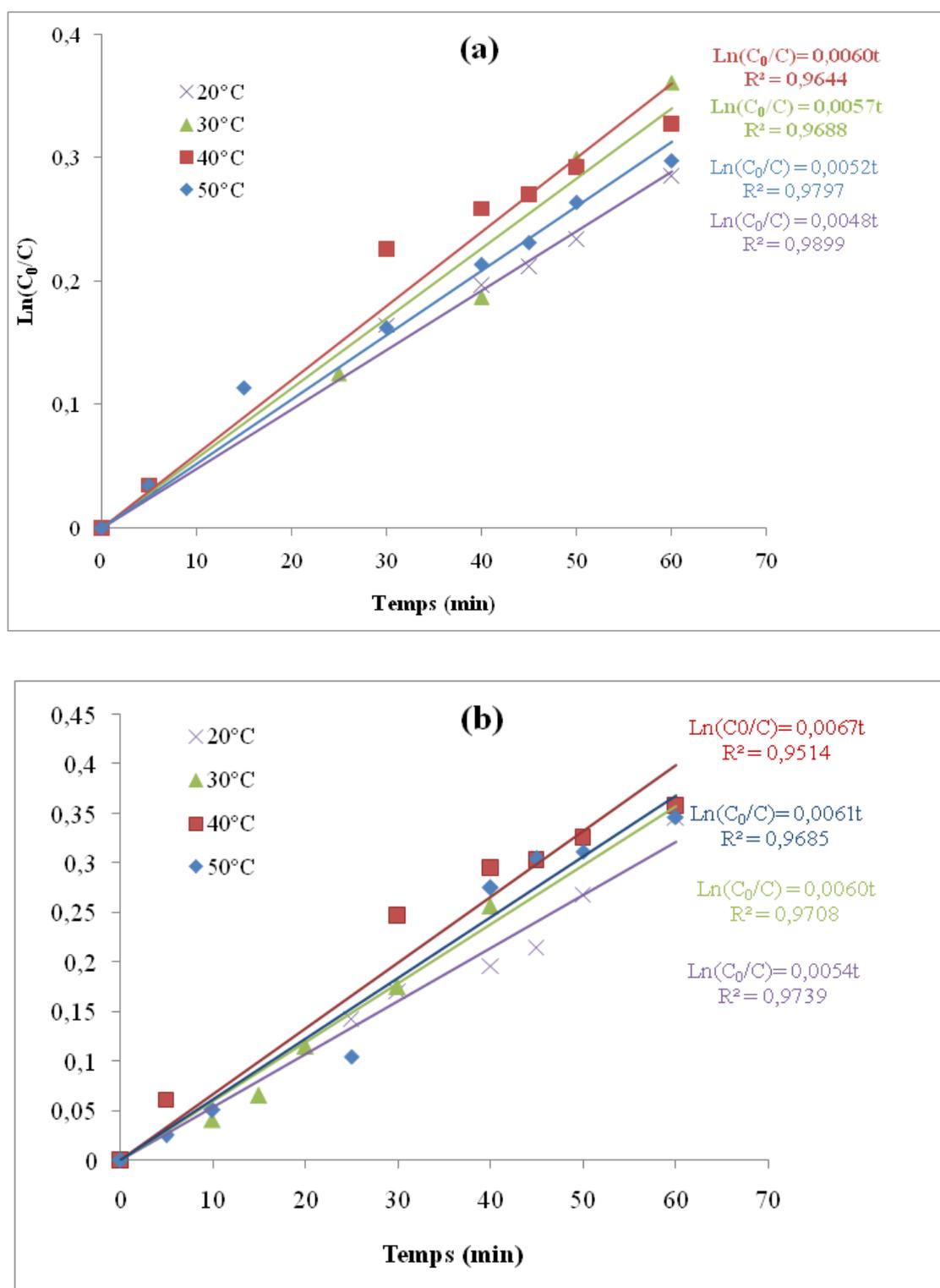


Figure 9 : Domaine de linéarité des courbes de la cinétique de décoloration en fonction de la température pour (a) 20%TiO₂/SAPO₄₋₅ et (b) 50%TiO₂/SAPO₄₋₅

Le tableau 3 regroupe les valeurs des constantes de vitesses obtenues.

Tableau 3: Constantes de vitesse des réactions de dégradation des catalyseurs en fonction de la température.

Température (°C)		20	30	40	50
Constantes de vitesse (min ⁻¹)	SAPO ₄ -5/20% TiO ₂	0,004	0,005	0,0060	0,0052
	SAPO ₄ -5/50% TiO ₂	0,0054	0,0060	0,0067	0,0061

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de température mène à une amélioration de la vitesse de réaction jusqu'à 40°C. A 50°C une diminution de la constante de vitesse est observé en présence des deux catalyseurs utilisés.

Une expression empirique de la constante de vitesse en fonction de la température a été proposée par Arrhenius :

$$k = Ae^{E_a/RT}$$

Expression qui peut être donnée sous forme logarithmique :

$$\ln k = -E_a / RT + \ln A$$

Où R est la constante des gaz parfaits,

T : la température absolue,

E_a : l'énergie d'activation,

A : le facteur de fréquence.

La courbe de variation de l'énergie potentielle du système chimique en cours d'évolution passe par un maximum qui correspond à la formation d'un composé intermédiaire appelé *complexe activé*, puis atteint l'état final. Cet état est en général, d'énergie plus basse que l'état initial.

La barrière énergétique, entre complexe activité et l'état initial, représente l'énergie d'activation E_a (figure 10). C'est la barrière de potentiel que doivent franchir les réactifs pour que la réaction ait lieu.

La présence d'un catalyseur a pour rôle de diminuer l'énergie d'activation en augmentant la vitesse de réaction.

Graphiquement, la courbe $\ln k = f(1/T)$ est une droite de pente égale à $-E_a/R$.

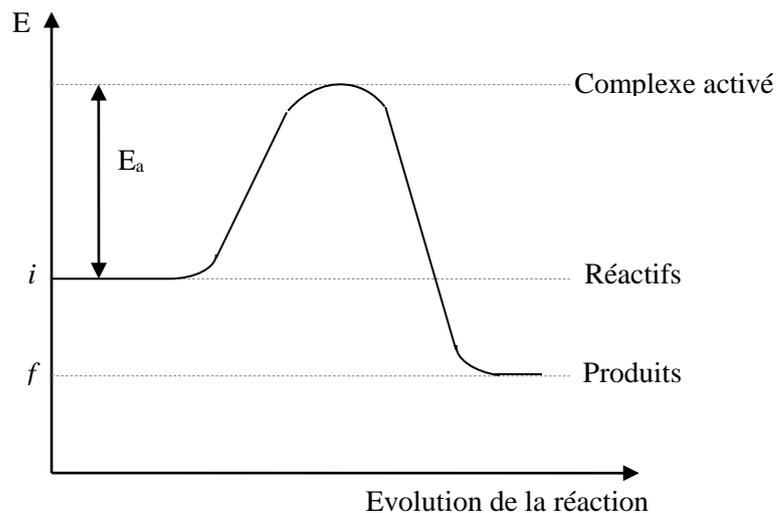


Figure 10 : Variation de l'énergie potentielle du système chimique en cours d'évolution

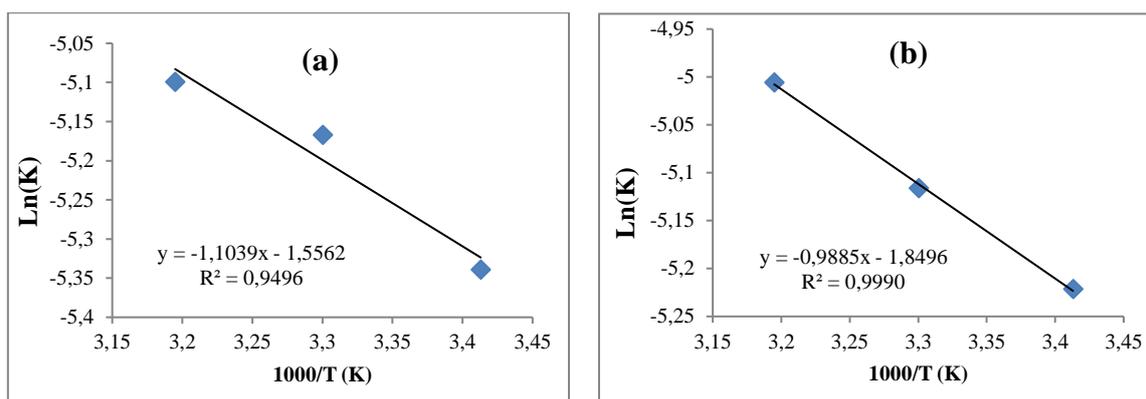


Figure 11 : Courbes d'Arrhenius pour les réactions de dégradation pour (a) 20%TiO₂/SAPO₄₋₅ et (b) 50%TiO₂/SAPO₄₋₅

Les résultats obtenus pour les réactions de dégradation en présence des catalyseurs 20%TiO₂/SAPO₄₋₅ et 50%TiO₂/SAPO₄₋₅ sont présentés sur la figure 11.

Les énergies d'activation de ces réactions, sont de 9,17 kJ/mole en présence du catalyseur 20%TiO₂/SAPO₄₋₅ et 8,21 kJ/mole en présence du 50%TiO₂/SAPO₄₋₅. Des valeurs assez faibles indiquant l'excellente activité catalytique du SAPO₄₋₅/TiO₂. De ce résultat, on peut déduire que le catalyseur à 50% de TiO₂ est plus efficace puisqu'il a donné la valeur la plus petite de l'énergie d'activation.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G.W. Ewing, Instrumental Methods of Chemical Analysis, NY : MacGraw-Hill. 1975*
- [2] D.R. Merouani, traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA). 2011*

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail était de préparer des catalyseurs, les caractériser et les valoriser.

Les catalyseurs préparés sont à base de dioxyde de titane supportés sur des tamis moléculaires microporeux de type aluminophosphate.

Les supports microporeux étudiés, l' $\text{AlPO}_4\text{-5}$ et le $\text{SAPO}_4\text{-5}$, ont été préparés par voie hydrothermale en milieu conventionnel. Le dioxyde de titane est supporté sur ces tamis moléculaire par imprégnation.

Les supports préparés ainsi que les catalyseurs ont été caractérisé en employant trois techniques à savoir, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'adsorption/désorption de l'azote à sa température de liquéfaction par la méthode BET.

L'étude structurale par DRX a montré que les supports préparés présentent la phase désirée. Néanmoins la présence d'une phase annexe a été détectée pour le $\text{SAPO}_4\text{-5}$. De plus l'insertion du silicium a mené à une modification des paramètres de maille et la taille des cristallites. Pour les catalyseurs obtenus par imprégnation du TiO_2 sur les supports, les diffractogrammes montrent la présence de la phase anatase à faible taux.

Les micrographies obtenues par MEB ont montré une modification de la morphologie cristalline de la phase AFI suite à l'insertion du silicium. Elles montrent également la présence de phases amorphes dans l' $\text{AlPO}_4\text{-5}$ indiquant une cristallisation incomplète de cette structure. L'imprégnation est bien mise en évidence, par MEB, sur le support $\text{SAPO}_4\text{-5}$ où

nous observons des cristaux bien enrobés de dioxyde de titane contrairement à l'AlPO₄₋₅ où le TiO₂ est dispersé au milieu des cristaux.

L'étude texturale par adsorption/désorption de l'azote a révélé la texture microporeuse des tamis moléculaires préparés et des valeurs intéressantes de la surface spécifique. Cette propriété nous permet de confirmer que ces matériaux peuvent servir de bon support pour le TiO₂. Les résultats obtenus par analyse texturale ont montré que le dépôt du dioxyde de titane modifie les propriétés texturales des supports préparés. Une diminution du caractère microporeux de l'AlPO₄₋₅ et une augmentation pour le SAPO₄₋₅ ont été notées.

Pour voir l'influence de la quantité du TiO₂ sur l'efficacité des catalyseurs supportés, on a préparé des catalyseurs à différents taux d'imprégnation.

Les tests catalytiques permettant d'évaluer les propriétés catalytiques des solides préparés sont conduits pour la réaction de photodégradation du carmin d'indigo. Les résultats obtenus nous mènent à conclure ce qui suit :

- ✓ Les structures AlPO₄₋₅ et SAPO₄₋₅ ne sont pas d'une grande réactivité dans cette réaction.
- ✓ Une comparaison entre les deux catalyseurs montre que TiO₂/SAPO₄₋₅ présente la meilleure activité catalytique.
- ✓ Le suivi cinétique de la réaction montre que cette dernière présente un mécanisme réactionnel qui se déroule en deux étapes dont la première est plus lente que la deuxième.
- ✓ Le taux d'imprégnation a une influence sur les propriétés catalytiques des catalyseurs. Les catalyseurs à 50% et 20% TiO₂/SAPO₄₋₅ ont donné les meilleurs résultats.
- ✓ Jusqu'à 50°C, l'activité des catalyseurs augmente en augmentant la température de réaction.
- ✓ L'estimation de l'énergie d'activation de la réaction en présence de nos catalyseurs montre leur très bonne activité catalytique en particulier pour le catalyseur 50% TiO₂/SAPO₄₋₅ (E_a=8,21 kJ/mole).

Ce travail est loin d'arriver à son terme. Des caractérisations supplémentaires sont nécessaires pour mieux ressortir les propriétés des catalyseurs préparés.