



**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem

Faculté Des Sciences Exactes et de l'Informatique

Domaine des Sciences de la Matière

Département de physique

Projet de Fin d'Études

Pour obtenir le diplôme de Master en Physique

Option : Modélisation et Caractérisation des Matériaux

Présenté par :

M^{elle} Halima BOUKABOUS

Sujet :

**Étude de l'élimination d'un colorant en présence de catalyseurs à base de TiO₂ supporté
sur un silico-aluminophosphate microporeux**

Soutenu le : 23/05/2017

Devant le jury composé de :

M. A. BOURAHLA	MCA	Université de Mostaganem	Président
M. A. BOUKRA	MCA	Université de Mostaganem	Examineur
M ^{me} H. HENTIT	MCA	Université de Mostaganem	Encadreur

Année Universitaire : 2016/2017

TABLE DES MATIERES

Introduction	1
--------------------	---

Chapitre I : Revue bibliographiques :

I. Matériaux microporeux	3
I.1 Les zéolithes	3
I.2 les métallophosphates.....	4
I.3 Les aluminophosphates	4
I.3.1 Présentation	4
I.3.2 Nomenclature	4
I.2.3 Famille dérivée	6
I.3.4 Propriétés	7
I.3.5 Structure de la phase étudiée	7
II. Le dioxyde de titane (TiO ₂)	8
II.1 Le rutile	9
II.2 L'anatase	9
III. La photocatalyse	10
III.1 Définition	10
III.2 La photocatalyse hétérogène	10
IV. Catalyseurs supportés	11
Références Bibliographiques.....	13

Chapitre II : Synthèse et méthodes de caractérisation Des catalyseurs TiO₂/SAPO₄₋₅

I. Préparation du support	14
I.1 Mécanisme de formation des aluminophosphates microporeux	14
I.2 Principes et protocole de la synthèse du silicoaluminophosphate (SAPO ₄₋₅)	14
I.2.1 Synthèse hydrothermale - Définition	15
I.2.2 Réactifs nécessaires pour la préparation du gel silico-aluminophosphate	15
I.2.3 Protocole de synthèse	17
II. Imprégnation de l'oxyde de titane sur le support	19
II.1 L'imprégnation.....	19
II.2 Protocole d'imprégnation	19

III. Méthodes de caractérisations	20
III.1 Diffraction des rayons x	20
III.2 Microscopie électronique à balayage MEB	21
III.3 Analyse texturale par adsorption et désorption de N ₂ à 77°K.....	24
III.3.1 La physisorption	24
III.3.2 L'isotherme d'adsorption	24
III.4 Caractérisation par spectroscopie Ultraviolet-visible en réflexion diffuse (DRS)	26
Références bibliographiques.....	29

Chapitre III : Caractérisation des catalyseurs TiO₂/SAPO₄₋₅

I. Diffraction des rayons X	30
I.1 Phases présentes	30
I.2 Effet du taux d'imprégnation sur la position des pics.....	32
I.3 Évolution du diamètre moyen avec le taux d'imprégnation	33
I.4 Conclusion.....	34
II. Microscope électronique à balayage (MEB)	34
II.1 Micrographies du SAPO ₄₋₅	35
II.2 Micrographies du SAPO ₄₋₅ imprégné par TiO ₂	36
II.3 Conclusion	38
III. Études texturale par adsorption désorption de l'azote	38
III.2 Détermination des surfaces spécifiques BET (σ_{BET})	40
III.3 Détermination de la surface externe σ_t et du volume microporeux	43
III.4 Conclusion	45
IV. Spectrométrie UV-visible en réflexion diffuse (DRS).....	45
IV.1 Spectres d'absorption des photocatalyseurs	46
IV.2 Détermination du gap optique	48
Références bibliographiques	53

Chapitre IV : Valorisation des matériaux préparés en photocatalyse

I. Le Polluant	54
II. Mode opératoire	54
II.1 Préparation des solutions	54
II.2 Dispositif utilisé pour les testes catalytiques	54

II.3 Analyse par spectroscopie UV-Visible	55
II.3.1 Principe	55
III.3.2 Appareil utilisé	56
III.4 Étapes à suivre pour les tests catalytiques	56
IV. Résultats des testes catalytique	57
IV.1 Les paramètres influençant la réaction photocatalytique	57
IV.1.1 L'effet du taux d'imprégnation du TiO ₂	57
IV.1.2 L'effet de la température	61
IV.1.3 L'effet de la concentration de carmin d'indigo	65
IV.2 Modélisation de la réaction	67
IV.2.1 Introduction	67
IV.2.2 Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H).....	67
Références bibliographiques	70
Conclusion générale	71

INTRODUCTION

Au cours de ces dix dernières années les technologies d'oxydation avancées se sont montrées efficaces pour la destruction de polluants. L'une des techniques les plus employées, la photocatalyse hétérogène qui permet de dégrader des polluants par irradiation d'un semi-conducteur.

Pour des applications commerciales le photocatalyseur utilisé est l'oxyde de titane (TiO_2) car il est abondant, peu coûteux, moins toxique et thermiquement stable. Il présente également un très fort pouvoir oxydant.

L'utilisation de TiO_2 en suspension a largement prouvé son efficacité. Néanmoins, dans cette configuration, il est nécessaire d'introduire une étape de séparation liquide-solide, afin de retirer le dioxyde de titane de la solution. Il peut s'agir par exemple d'un système de filtration. Cette opération unitaire est coûteuse, extrêmement énergivore et techniquement pas facile à mettre en place. Elle augmente donc la durée globale du traitement de la solution polluée. Pour éviter une telle séparation, le photocatalyseur peut être immobilisé sur un support solide, mais on obtient ainsi une réduction de la surface totale dédiée à la réaction de photocatalyse.

Dans le cadre de ce travail, nous nous proposons de déposer l'oxyde de titane sur un tamis moléculaire de type Aluminophosphate. Ce tamis, de texture microporeuse, sera doté de propriétés acides intéressantes grâce à l'insertion du silicium dans sa charpente par substitution isomorphe.

Ces catalyseurs supportés préparés avec différents taux d'oxyde de titane seront caractérisés puis valorisés en testant leur efficacité comme photocatalyseur dans la réaction de dégradation d'un polluant (colorant) par la lumière UV.

Le manuscrit issu de ce travail est composé de quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présenterons une revue bibliographique sur les aluminophosphates microporeux, les oxydes de titane et le principe de la photocatalyse. Des notions concernant les catalyseurs supportés seront également apportées dans ce chapitre.

Au deuxième chapitre sera présenté le mode opératoire suivi pour la synthèse du support silicoaluminophosphate ($\text{SAPO}_4\text{-5}$) ainsi que la méthode de dépôt du TiO_2 sur ce

tamis moléculaire. Seront également décrites dans ce chapitre, les différentes techniques physiques employées pour la caractérisation des matériaux préparés à savoir, la diffraction des rayons X (DRX), la Microscopie électronique à balayage (MEB), la manométrie de l'azote et la spectroscopie à réflexion diffuse (DRS) dans l'UV-visible.

Au troisième chapitre, nous présenterons et discuterons les résultats obtenues par les différentes techniques de caractérisation utilisées.

Dans le quatrième chapitre, les propriétés photocatalytiques des solides préparés seront évaluées dans la réaction de dégradation d'un colorant (carmin Indigo).

Chapitre I :

Revue bibliographique

I. Matériaux microporeux :

Les matériaux poreux possèdent des cavités ou des canaux, appelés pores, dont les parois sont responsables d'une augmentation de l'aire spécifique. Parmi les solides poreux, ceux d'origine minérale sont d'un grand intérêt dans l'industrie. Leurs propriétés et leurs domaines d'application sont étroitement liés à la taille de leurs pores.

D'après la classification IUPAC (international Union of Pure and Applied Chemistry), les matériaux à porosité contrôlée sont classés suivant le diamètre de leurs pores (d). On distingue les matériaux :

- Macroporeux ($d > 50$ nm),
- Mésoporeux ($2 < d < 50$ nm),
- Microporeux ($d < 2$ nm).

Tous ces solides dont le diamètre des pores peut atteindre quelques dizaines de nanomètre peuvent être considérés comme des solides nanoporeux.

Les matériaux micro ou mésoporeux présentent des surfaces spécifiques importantes et une géométrie de pores bien définie. Ces deux caractéristiques confèrent aux zéolithes de nombreuses applications [1]. Elles sont par exemple utilisées pour :

- La purification de gaz par adsorption sélective.
- Dessiccation des gaz ou des liquides : gels de silice, zéolithes.
- Stockage du gaz naturel, de l'hydrogène : nanotubes, zéolithes, charbons.
- Élimination de toxines : alumines, magnésie, argiles, charbons.

Les matériaux microporeux sont regroupés en trois familles : Les zéolithes, les métallophosphates et les aluminophosphates.

I.1 Les zéolithes

Ces solides appartiennent à la famille des tectosilicates et sont caractérisés par une charpente tridimensionnelle résultant de l'enchaînement de tétraèdres TO_4 , chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres T qui représentent généralement les éléments silicium et aluminium. (Figure 1). Les zéolithes possèdent des canaux et/ou des cavités de taille moléculaire communiquant avec le milieu extérieur [2].

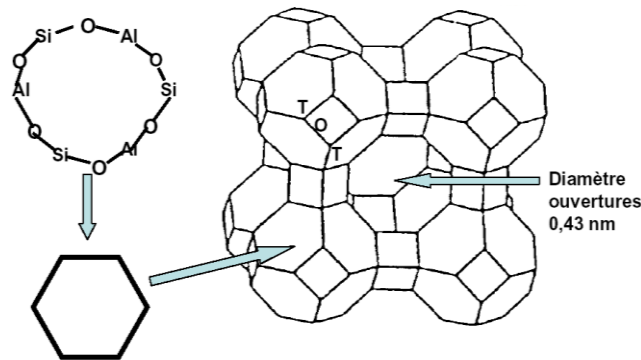


Figure 1: Structure d'aluminosilicate

I.2 les métallophosphates

La deuxième famille de solides microporeux cristallisés est celle des métallophosphates. Ils ont une structure apparentée celle des zéolithes, les éléments étant simplement de nature différente (T = P, Al, Ga,...). Peu de métallophosphates existent à l'état naturel [2].

I.3 Les aluminophosphates :

I.3.1 Présentation :

En 1982, les chercheurs de l'Union Carbide Corporation (UCC) publient des résultats sur une nouvelle classe de matériaux cristallins microporeux ne comportant pas de silicium [3]. en 1988, Davis et coll. ont synthétisé l'aluminophosphate VPI-5 de type structural VFI qui est le premier composé microporeux synthétique présentant un réseau monodimensionnel de canaux délimités par des ouvertures contenant dix-huit polyèdres, correspondant à un diamètre libre d'environ 12 Å [4].

La charpente des solides aluminophosphates est constituée d'un arrangement alterné de tétraèdres AlO_4 et PO_4 connectés entre eux par les atomes d'oxygène et formant, comme dans le cas des zéolithes, un réseau de cavités et de tunnels de dimensions moléculaires communiquant avec le milieu extérieur.

I.3.2 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) [5] 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 $AlPO_4-5$ et $SAPO_4-5$ ont des compositions chimiques différentes mais sont tout deux de type AFI (Aluminophosphate Five).

D'autres entreprises ou laboratoires attribuent leurs propres appellations aux nouvelles phases qu'ils découvrent. Ainsi, les produits brevetés par Mobil ont été désignés MCM- n où n est un nombre différent de celui utilisé dans la nomenclature de l'UCC. Généralement ces produits microporeux contiennent du silicium, Aluminium et Phosphore. Par ailleurs, le Virginia Polytechnic Institute a présenté le VPI-5 qui est un aluminophosphate dont les pores ont un diamètre de 12Å [6].

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 ($AlPO_4-34$, 44,47), l'érionite ($AlPO_4-17$), la sodalite ($AlPO_4-20$) la gismondite ($AlPO_4-43$) la levynite ($AlPO_4-35$), la linde type A ($AlPO_4-42$), et la faujasite ($AlPO_4-35$). Alors que beaucoup d'autre sont nouvelles [7]. Le tableau 1 regroupe les structures $AlPO_4-n$ les plus connues.

Tableau 1 : Types structuraux de tamis moléculaires aluminophosphate $AlPO_4-n$ [8]

$AlPO_4-n$ (n=)	Type structural	Taille des pores (Å)	$AlPO_4-n$ (n=)	Type structural	Taille des pores (Å)
Grande porosité			18	Nouveau	4,3
5	Nouveau	8	26	Nouveau	4,3
36	Nouveau	8	33	Nouveau	4
37	faujasite	8	34	Chabasite	4,3
40	Nouveau	7	35	Levynite	4
46	Nouveau	7	39	Nouveau	4,3
Porosité moyenne			42	LTA	4,3
11	Nouveau	6	43	Gismondine	4,3
31	Nouveau	6,5	44	Chabasite	4,3
41	Nouveau	6	47	Chabasite	
Petite porosité			Très petite porosité		3
14	Nouveau	4	16	Nouveau	3
17	Erionite	4,3	20	Sodalite	3
			25	Nouveau	3
			28	Nouveau	

I.2.3 Famille dérivée :

A partir de 1984, du silicium a été incorporé à la charpente aluminophosphate. Les nouveaux matériaux ainsi obtenus sont appelés silicoaluminophosphates et notés SAPO_{4-n} [9]. La charpente AlPO₄ étant neutre, les chercheurs ont pensé au silicium tétraédrique pour donner une charge à la charpente de ces matériaux. Cette substitution crée une acidité et donc une nouvelle activité catalytique. L'un de ces matériaux est le SAPO₄₋₅ de type structural AFI.

Par la suite d'autres structures dérivées sont apparues par substitution isomorphe de l'aluminium ou du phosphore par des éléments métalliques ou autres (figure 2) procurant ainsi de nouvelles propriétés aux aluminophosphates

La substitution est dite isomorphe lorsque, après introduction de l'élément métallique ou autre, 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.

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) [6].

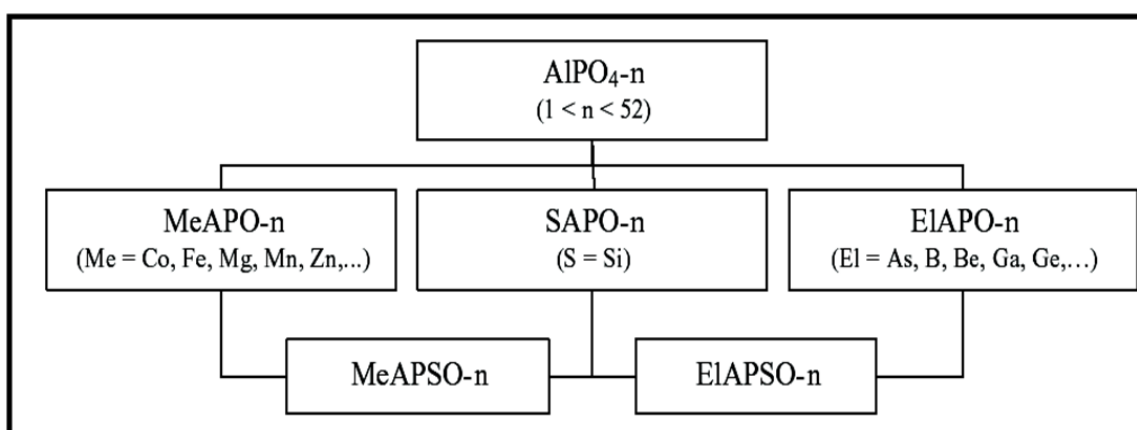


Figure 2 : Familles des AlPO_{4-n} et ces dérivés proposés par l'UCC

I.3.4 Propriétés :

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.

➤ Propriétés de tamis moléculaire :

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. Quelques phases, notamment les $SAPO_4-n$, sont stables jusqu'à $1000^\circ C$

➤ L'adsorption :

La porosité des différents aluminophosphates, permet à ces derniers d'être utilisés comme adsorbants sélectifs de molécules. Grâce à leur grande capacité d'adsorption, ces solides trouvent leurs applications dans différents domaines.

➤ L'échange ionique :

Les $AlPO_4-n$ ne possèdent pas de propriétés d'échange d'ions mais la substitution d'un ion phosphore par un ion Si^{4+} ou de l'aluminium par un ion métallique Me^{2+} dans la charpente crée une charge négative qui doit être compensés par un cation.

➤ Propriétés catalytiques :

Certaines applications en catalyse existent pour des matériaux de type SAPO (silicoaluminophosphates) notamment, en raison de leurs propriétés acides (acidité de force moyenne comparée aux zéolithes) ou des propriétés redox par insertion d'un élément métallique. De plus, leur stabilité thermique leur permet de catalyser des réactions à plus de $500^\circ C$.

I.3.5 Structure de la phase étudiée :

La phase (AFI) (Aluminophosphate Five) de $SAPO_4-5$ est le premier type structural aluminophosphate substitué au silicium déterminé par Lok et ces collaborateurs de l'UCC [10]. La maille de symétrie hexagonale, contient 24 unités tétraédriques de 12 atomes d'aluminium et 12 atomes de phosphore alternés la charpente est constituée par des anneaux de 4 ou 6 membres liés entre eux formant des canaux cylindriques d'environ $7,3 \text{ \AA}$ de diamètre ces canaux sont limités par des cycles de 12 tétraèdres et orientés parallèlement à l'axe c [11].

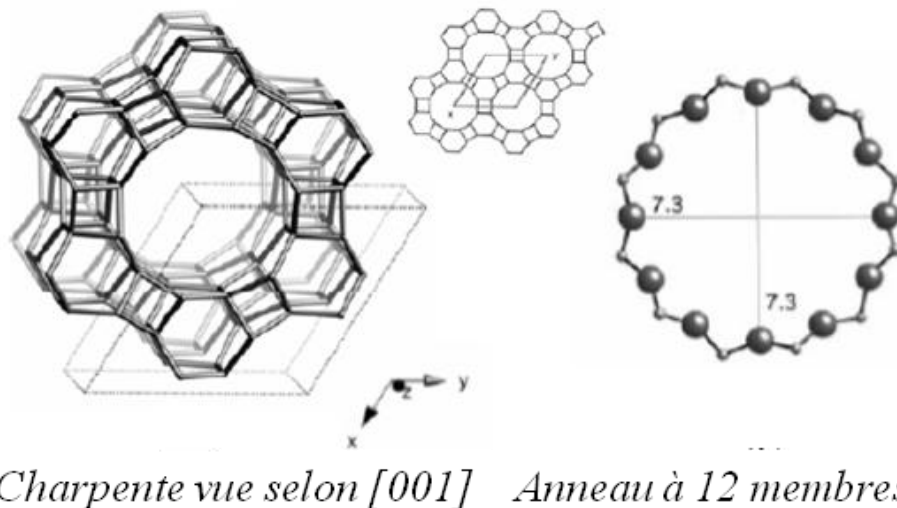


Figure 3 : Structure de SAPO₄₋₅

II. Le dioxyde de titane (TiO₂) :

Depuis leur découverte à partir de l'ilménite en 1791, par William Gregor dans la région des Cornouailles en Grande Bretagne, les composés du titane sont largement employés grâce à leurs propriétés physiques [12]. Le dioxyde de titane, oxyde semiconducteur, présente les avantages d'être non toxique, de faible coût et surtout stable par rapport à ses homologues oxydes (ZnO, CeO₂, etc....) et sulfures (CdS, ZnS, etc...). Il possède un large champ d'application ; il est produit industriellement depuis le début du 20^{ème} siècle comme pigment pour peintures blanches, en remplacement des oxydes de plombs très toxiques. La production actuelle de TiO₂ dépasse les 4 millions de tonnes par an et est utilisée principalement pour les peintures, les plastiques, les papiers où TiO₂ joue le rôle de pigment blanc et d'opacifiant. Une part plus réduite de la production globale est aussi consommée par l'industrie alimentaire (colorant) et pharmaceutique (dentifrice, excipient pour comprimés et gélules) [13].

L'oxyde de titane est utilisé dans la catalyse hétérogène, dans les cellules solaires pour la production de l'énergie électrique, comme un revêtement protecteur contre la corrosion, revêtement optique et diverses autres applications [14].

On trouve le dioxyde de titane sous trois formes cristallines principales distinctes : le rutile, l'anatase et la brookite . Seuls le rutile et l'anatase jouent un rôle dans les applications photocatalytiques, la brookite n'est jamais employée du fait de sa rareté. Sur le tableau 2 sont regroupées quelques propriétés des trois phases de l'oxyde de titane.

Tableau2 : Le dioxyde de titane [15]

	Rutile	Anatase	Brookite
<i>Système cristallin</i>	quadratique	quadratique	Orthorhombique
<i>Paramètres de maille (nm)</i>			
<i>a</i>	0,4587	0,3782	0,9184
<i>b</i>	-	-	0,5447
<i>c</i>	0,2954	0,9502	0,5145
<i>Densité (g/ml)</i>	4,13	3,79	3,99
<i>Énergie de la bande interdite (eV)</i>	3,0	3,2	3,14

Thermodynamiquement, l'anatase et le rutile sont capables d'initier des réactions d'oxydation photocatalytique [16] et l'anatase montre une activité photocatalytique supérieure à celle du rutile [17].

II.1 Le rutile :

Le rutile est la forme la plus abondante de l'oxyde de titane. Il tire son nom de sa couleur rouge, la plus typique, bien que ce minéral puisse également présenter des couleurs jaunes ou noires. Le rutile cristallise dans le système quadratique (figure 4) [17].

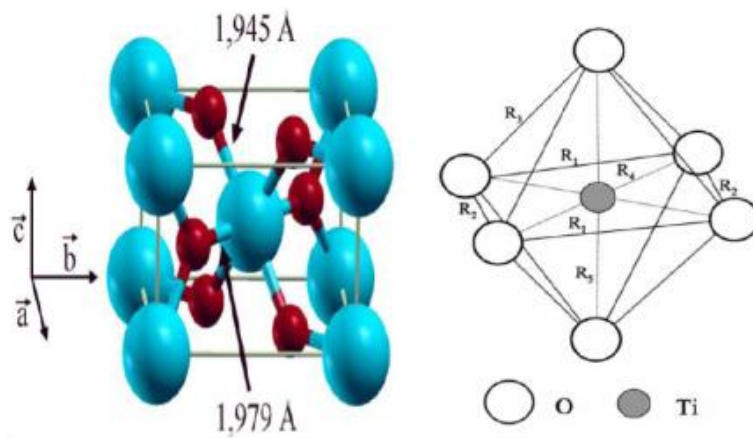


Figure 4 : la maille du rutile

II.2 L'anatase :

Thermiquement stable, l'anatase est une forme de dioxyde de titane cristallisant dans le système quadratique. L'anatase se trouve sous la forme d'octaèdres. Sa structure cristalline est nettement plus complexe que celle du rutile. Sa maille est représentée sur la Figure 5 [17].

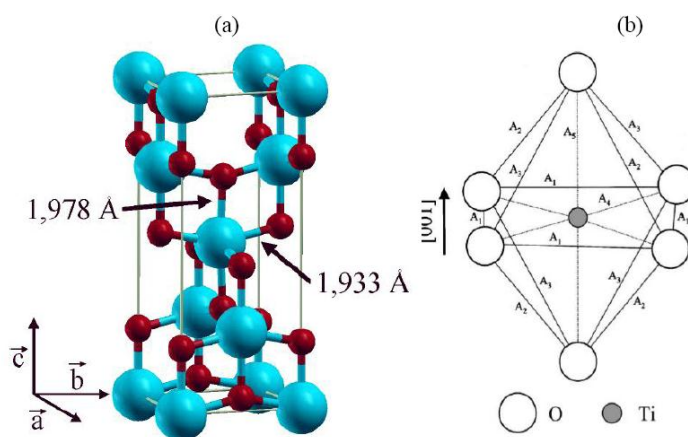


Figure 5 : la maille de l'anatase

III. La photocatalyse :

III.1 Définition :

D'après l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), la photocatalyse est le domaine de la catalyse qui fait intervenir la lumière comme moyen d'activation du catalyseur. Plus généralement, il est possible de définir le concept de photocatalyse à travers les réactions chimiques dites photocatalytiques induites par l'absorption de photons (énergie lumineuse) par un photocatalyseur.

III.2 La photocatalyse hétérogène :

La photocatalyse est un procédé catalytique hétérogène. La notion de catalyse indique que la technique permet d'accélérer une réaction thermodynamiquement possible par l'abaissement de son énergie d'activation. Pour cela, une substance catalytique est utilisée.

La notion d'hétérogénéité indique que la substance catalytique et les réactifs forment plusieurs phases. En photocatalyse, la substance catalytique est solide et les réactifs liquides ou gazeux [18].

Les photocatalyseurs sont des matériaux semi-conducteurs dont l'absorption de photons permet de promouvoir un électron depuis la bande de valence vers la bande de conduction alors séparées énergétiquement par une bande interdite appelée band gap. De cette promotion naît alors au sein du matériau une paire dite électron-trou qui sera à l'origine de réactions d'oxydoréduction des composés adsorbés à sa surface. La figure 6 illustre le principe.

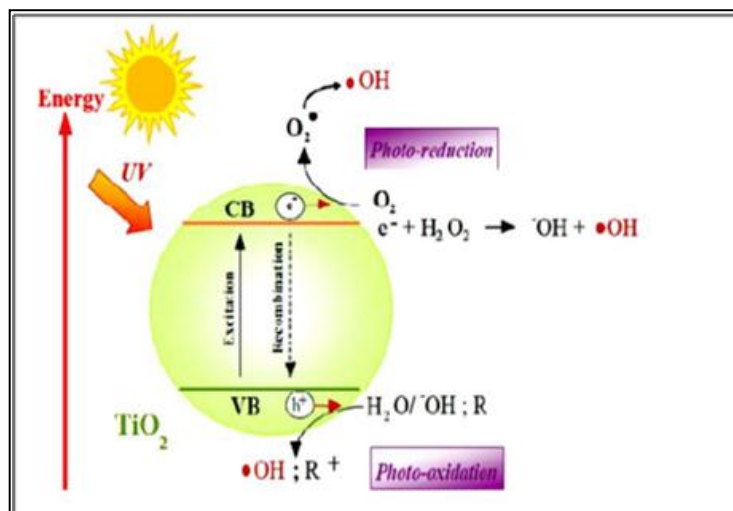


Figure 6 : Schéma décrivant le principe de la photocatalyse.

IV. Catalyseurs supportés :

Un catalyseur supporté est constitué de grains d'un support pouvant avoir une taille d'une centaine de micromètres jusqu'à quelques millimètres, ayant généralement une grande surface spécifique, et renfermant des éléments métalliques oxydés ou non. Il s'agit donc d'un assemblage d'au moins deux matériaux solides non miscibles mais ayant une forte capacité d'adhésion et formant un matériau composite. C'est la phase active qui va catalyser une réaction chimique en la facilitant tout en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci.

L'association des deux composantes d'un catalyseur supporté, dont les qualités respectives se complètent, permet d'obtenir un matériau aux performances améliorées.

L'utilisation d'un support pour la phase active entraîne plusieurs avantages. En effet, en fixant la substance active au sein du support, l'agglomération des espèces métalliques est réduite. De plus, il est beaucoup plus facile de récupérer un catalyseur à la fin d'une réaction catalytique lorsqu'il est supporté.

Les catalyseurs supportés sont très utilisés à l'échelle industrielle, dans différents domaines tels que : le raffinage, la chimie verte (dépollution) et la chimie fine....

Le choix d'un catalyseur pour une transformation catalytique donnée s'appuie en priorité sur la connaissance de trois propriétés fondamentales : l'activité, la stabilité, et la sélectivité. Il est également conditionné par d'autres propriétés qui sont liées à sa mise en œuvre à l'échelle industrielle et qui dépendent du support utilisé à savoir, sa morphologie (forme et dimension des grains), sa résistance mécanique (dureté) et sa porosité (grande surface spécifique, volume poreux, distribution en tailles des pores).

La dispersion au sein du support poreux de la phase métallique est donc une caractéristique importante d'un catalyseur supporté. En effet, selon le type de réaction catalytique visée, la localisation du métal actif peut jouer un rôle important.

En fonction du lieu de dépôt et donc du profil obtenu, quatre types de catalyseurs peuvent être élaborés [19].

- type uniforme, dépôt homogène,
- type coquille d'œuf, dépôt en croûte,
- type blanc d'œuf, dépôt dans une zone intermédiaire,
- type jaune d'œuf, dépôt au cœur de la particule de support.

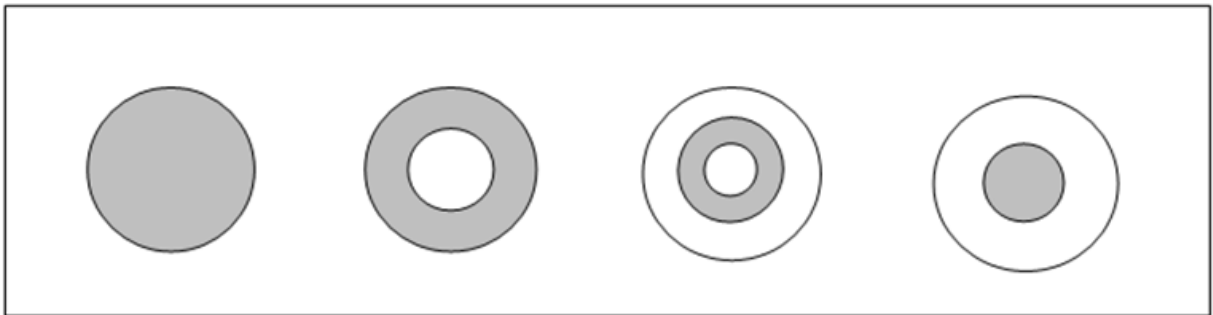


Figure7 : Différents types de catalyseurs en fonction de la distribution du semi-conducteur dans les particules de support.

Dans le cadre de notre travail, un catalyseur à base d'oxyde de titane est supporté sur un silicoaluminophosphate microporeux. La caractérisation de ces matériaux va nous permettre de définir le type de dépôt.

Références Bibliographiques :

- [1] F. Granjean, C. R. Acad. Sci., 149 (1909) 866
- [2] K.Tawbi, Thes de Doctorat, Université de Haute Alsace, 2012.
- [3] S.T. Wilson, B.M. LoK, E.M. Flanigen, Brevet USA, N°4310440, 1982.
- [4] M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder, Zeolites, 8 (1988) 362.
- [5] C. Baerlocher, W. M. Meier, D.H. Olson, Atlas of Zeolite Framework Type Fifth Revised Edition, Elsevier Science, B. V. (2001).
- [6] H.Hentit, Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2008.
- [7] H. Qisheng, X. Ruren, Chem. Commun, (1990), 783.
- [8] E.M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton, S.T. Wilson, Pure Appl Chem. 58 (1986) 1351.
- [9] B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 6092.
- [10] Azzouz, Physicochimie des tamis moléculaire, Ed. OPU 1994.
- [11] K. Forlou, Mémoire de Master, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.
- [12] S Pardis, Thèse de Doctorat, Université Paris Sud XI, 2011.
- [13] B. Lahcen; Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2012.
- [14] I. Onal, S. Soyer, S. Senkan, Surface Science, 600 (2006) 2457.
- [15] C. Sarantopoulos, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [16] Ku .Y, Leu R.M, Lee K. C, 30 (1996), 2569.
- [17] C. Derradj, Thèse de Doctorat, Université Farhat Abbas, 2012.
- [18] A. Elaziouti, Thèse de Doctorat, Université d'Oran Mohamed Boudiaf, 2014.
- [19] L. Barthe, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2007.

Chapitre II :

Synthèse et méthodes de caractérisation

Des catalyseurs $\text{TiO}_2/\text{SAPO}_4\text{-5}$

Dans ce chapitre, nous présenterons la méthode de préparation des nos catalyseurs ainsi que les techniques employées pour leur caractérisation.

Les matériaux employés comme catalyseur dans ce travail sont des composites à base d'oxyde de titane (TiO₂, à différents taux) imprégné sur un tamis moléculaire microporeux de type silico-aluminophosphate (SAPO₄₋₅) dans la phase AFI (aluminophosphate 5)

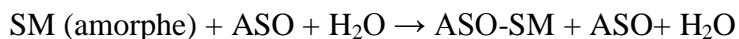
I. Préparation du support :

I.1 Mécanisme de formation des aluminophosphates microporeux :

Les solides microporeux s'obtiennent par synthèse hydrothermale à des températures comprises entre 150 et 200°C environ. Le mélange réactionnel appelé « hydrogel » ou « gel » comprend une source d'éléments T (T=Al, Si ...), un solvant (eau) et des espèces structurantes (amines).

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

Le procédé de synthèse peut être décrit comme suit [1]:



ASO-SM représente la phase cristallisée.

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

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

I.2 Principes et protocole de la synthèse du silicoaluminophosphate (SAPO₄₋₅) :

Les aluminophosphates sont formés par un enchaînement de tétraèdre AlO₄ et PO₄ liés par des ponts oxygènes. La formation du réseau résultant de cet enchaînement se fait par la cristallisation d'un gel formé à partir d'un mélange solvant-aluminophosphate en présence d'un agent structurant qui est une molécule organique dite « template ».

La synthèse du tamis moléculaire utilisé comme support de catalyseur, à savoir, le SAPO₄₋₅, s'est faite par voie hydrothermale.

I.2.1 Synthèse hydrothermale - Définition :

La synthèse hydrothermale, à température modérée et sous pression autogène, est utilisée depuis longtemps, pour la précipitation ou la cristallisation de poudres. Elle peut se définir comme une méthode d'élaboration de fines particules de matériaux dans un système fermé en présence de précurseurs et d'un solvant soumis à des modifications de pression et de température. Les températures couramment utilisées sont dans la gamme 100-374°C (température critique de l'eau). Au cours de ce domaine de température, la pression varie en fonction exponentielle allant d'environ quelques bar jusqu'à 250 bar (figure 1). Il s'établit à l'intérieur de l'autoclave un équilibre liquide-vapeur fournissant une pression autogène. Dans ces conditions, l'eau présente un pouvoir dissolvant plus grand qu'à pression atmosphérique.

Les précurseurs métalliques se dissolvent partiellement dans le milieu aqueux et la précipitation ou la cristallisation d'une combinaison mixte déplace les équilibres de dissolution jusqu'à transformation complète.

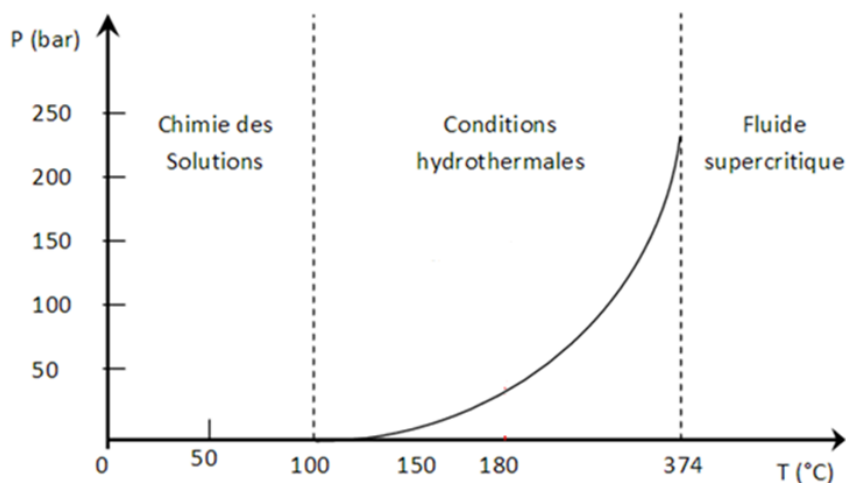


Figure 1 : conditions de la température et la pression dans la synthèse hydrothermale [2]

I.2.2 Réactifs nécessaires pour la préparation du gel silico-aluminophosphate :

Le mélange réactionnel, appelé hydrogel, préparé dans ce travail comprend :

- un solvant (l'eau)
- une source d'aluminium,
- une source de silicium
- une source de phosphore

- un agent structurant.

Les coefficients stœchiométriques du mélange réactionnel du départ sont comme suit :



Le tableau 1 regroupe les réactifs employés pour la synthèse.

Tableau1 : réactifs employés pour la synthèse

Elément	Réactif	Pureté	Fournisseur
<i>Aluminium</i>	Isopropylates d'aluminium Al[(CH ₃) ₂ CHO]	98%	Fluka
<i>Phosphore</i>	Acide phosphorique H ₃ PO ₄	85%	Prolabo
<i>Silicium</i>	Gel de silice	99 %	Aldrich
<i>Structurants organique</i>	Triéthylamine	98%	Fluka

➤ *Nature du solvant :*

Les synthèses en milieu aqueux sont les premières qui ont été réalisées. L'eau intervient comme solvant du mélange réactionnel. Elle permet la dissolution du gel contenant les éléments de la charpente et facilite la mobilité des espèces actives et leur arrangement autour de l'agent structurant lors de la cristallisation. Elle peut jouer également le rôle de structurant. Un tel effet a été mis en évidence lors de la synthèse de l'aluminophosphate où l'eau agit pour orienter la croissance du matériau et se retrouve occluse dans la structure [3].

Il serait important de noter que les quantités d'eau, présentes dans les différents réactifs utilisés, doivent être prises en compte lors de la synthèse. Par exemple un acide orthophosphorique à 85% contient 61,6% en masse de P₂O₅ et 38,4% d'eau.

➤ *Source d'aluminium :*

L'isopropylate d'aluminium est la source d'aluminium utilisée dans notre travail. Une autre source telle que l'hydroxide d'aluminium hydraté (pseudobohémite) peut être utilisée.

➤ *Source de phosphore :*

La source de phosphore utilisée est l'acide phosphorique (H₃PO₄) à 85% de pureté.

➤ *Source de silicium :*

Le gel de silice est utilisé comme source de silicium

➤ *Rôle et nature de l'agent structurant :*

La synthèse des matériaux microporeux nécessite la présence d'un agent structurant inorganique (Cations alcalins ou alcalino-terreux) ou organique (amines, alcools, etc.). Dans notre cas nous avons utilisé le triéthylamine (TEA) [3]. Ces espèces interviennent comme de véritables empreintes moléculaires (Template ou agents directeurs de structure) autour desquelles vient cristalliser la matière minérale. L'action structurante (effet "Template") se fait par :

- Une pré-organisation des espèces minérales autour de l'entité organique et/ou une orientation de la cristallisation par adaptation à la forme et à la symétrie de l'entité organique.
- la stabilisation d'unités de construction de l'édifice minéral.

Après synthèse, les espèces organiques se retrouvent occluses dans la porosité et le matériau poreux est obtenu après leur extraction ou leur élimination par calcination. Les structurants organiques doivent garder leur intégrité dans les milieux réactionnels. Ils doivent donc présenter une bonne stabilité chimique et thermique [3].

I.2.3 Protocole de synthèse :

Les étapes suivies pour la synthèse du SAPO₄₋₅ sont représentées schématiquement sur la figure 2.

➤ *Préparation de l'hydrogel :*

Le procédé de préparation du gel réactionnel utilisé lors des synthèses d'aluminophosphates est inspiré des travaux de Lok et al [4].

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

➤ *Cristallisation :*

Cette étape est la plus importante dans l'élaboration des aluminophosphates microporeux et leurs dérivés. Suite à la réaction de condensation entre les espèces présentes, les premiers anneaux de tétraèdres se forment dans l'hydrogel amorphe et s'assemblent en cages et cavités. Ces dernières construisent progressivement la structure cristalline en se développant dans les trois directions de l'espace autour du structurant organique.

Dans la synthèse hydrothermale du SAPO₄₋₅, la cristallisation a lieu dans un réacteur en acier inoxydable chemisé de polytétrafluoroéthylène inerte et étanche à une température 200°C pour une durée de 24 heures. Suite à cette étape, deux phases sont obtenues : une phase cristalline de silicoaluminophosphate et une phase liquide.

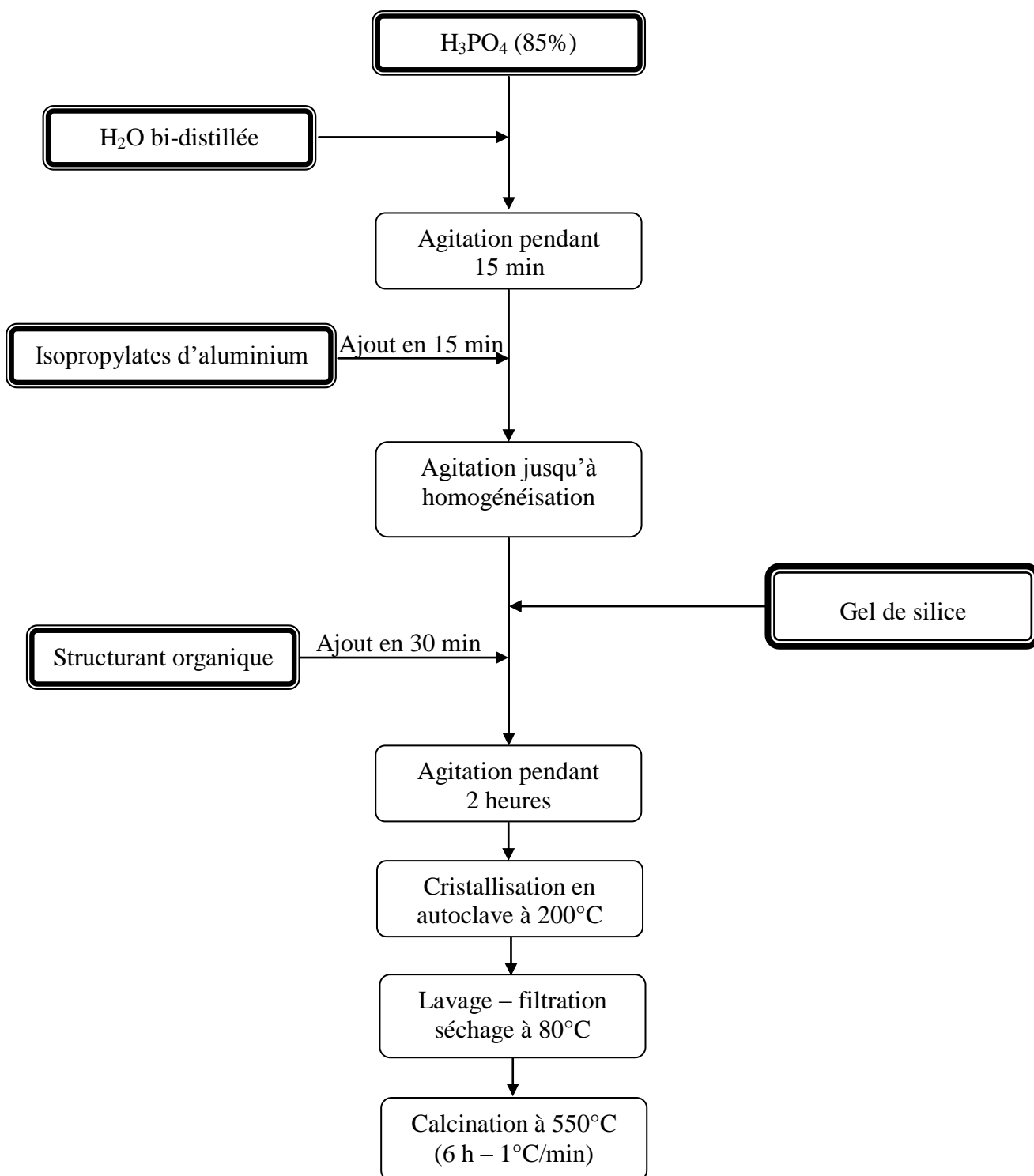


Figure2 : Protocole de synthèse du SAPO₄-5

➤ *Lavage et séchage :*

A la fin de la cristallisation hydrothermale, les cristaux sont filtrés et lavés plusieurs fois à l'eau distillée pour neutraliser le milieu. La mesure du pH est un bon indicateur de l'arrivée à terme du lavage. La poudre obtenue est par la suite séchée à l'étuve à 80°C pendant une nuit.

➤ *Calcination :*

La calcination intervient en fin de chaîne de traitement. Elle est réalisée sous air. On augmente la température, avec une vitesse de 1°C/min, jusqu'à une valeur 550°C qu'on maintient pendant 6 heures. Ce traitement thermique assure le retrait de l'agent structurant et des molécules d'eau incorporés dans la charpente. Nous obtenons alors les composés déshydratés qui se réhydratent à température ambiante et à l'air libre.

II. Imprégnation de l'oxyde de titane sur le support :

II.1 L'imprégnation :

L'imprégnation consiste en la mise en contact du support avec la solution contenant le précurseur métallique (sels métalliques, oxydes ou hydroxydes de métal, complexes organométalliques..) pendant un temps donné suivie d'un séchage puis calcination du mélange. Dans ce travail, le précurseur métallique est obtenu à partir d'un complexe organométallique qui est l'isopropylates de titane.

L'emploi des complexes organométallique lors de l'imprégnation permet d'avoir une meilleure interaction avec le support. Ainsi, les nanoparticules du catalyseur obtenues sont davantage ancrées sur le support ce qui limite leur agglomération. Néanmoins, la manipulation de ces complexes organométalliques entraîne des contraintes non négligeables au niveau du procédé. En effet, ces composés sont souvent très sensibles à l'air et à l'eau dont la présence, même sous forme de traces, peut engendrer leur décomposition prématurée. Leur utilisation implique donc d'opérer, durant toute la synthèse, en atmosphère contrôlée.

II.2 Protocole d'imprégnation :

1g du support (SAPO₄₋₅) est dispersé dans un volume variable de solution d'isopropylates de titane. Après agitation pendant quelques heures, le mélange est séché à 80°C à l'étuve pendant une nuit puis calciné à 500°C afin d'éliminer la phase organique.

Selon le volume de la solution d'isopropylates de titane, nous avons préparés les catalyseurs à base d'oxyde de titane (TiO₂) supporté sur le SAPO₄₋₅ avec les taux 20, 30,40 et 50% en masse de TiO₂. Ils seront nommés : TiO₂-20%/SAPO₄₋₅, TiO₂-30%/SAPO₄₋₅, TiO₂-40%/SAPO₄₋₅ et TiO₂-50%/SAPO₄₋₅ respectivement.

III. Méthodes de caractérisations :

Pour parfaire la synthèse des matériaux étudiés, il est nécessaire de les caractériser par des méthodes et des techniques appropriées. Ces techniques d'études permettent de maîtriser et de contrôler parfaitement la structure cristalline, la morphologie, les propriétés texturales (taille des pores, surface, volume microporeux) et autres propriétés.

III.1 Diffraction des rayons x :

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique efficace dans l'analyse des structures cristallines, car elle peut être employée pour l'identification courante des phases et l'analyse.

La diffraction a lieu si la longueur d'onde de rayonnement est de la même grandeur que la séparation d'objet, et le rayonnement de rayon X est bien adapté pour étudier les arrangements des atomes [5].

En raison de la géométrie du système poreux, notre matériau s'apparente à une maille hexagonale, et puisque les paramètres a et b sont de l'ordre du nanomètre au lieu des dizaines de nanomètre, comme c'est le cas dans les produits cristallisés, les R-X sont diffractés au-dessus de petits angles seulement [5].

➤ Principe :

La diffraction des rayons X est une méthode basée sur la loi de Bragg :

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

d_{hkl} : distance entre deux plans

θ : angle de Bragg

λ : longueur d'onde de rayonnement

La taille des cristallites peut être calculée en employant la loi de Debye-Scherrer :

$$D_c = K\lambda / \text{FWHM} \cos \theta$$

D_c : diamètre des cristallites

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

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

θ : l'angle de diffraction (angle de Bragg)

FWHM : largeur à mi-hauteur exprimée en degré

La réalisation des analyses de diffraction des rayons X a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre à poudre Empyrean, présenté sur la figure 3, utilisant un rayonnement X monochromatique assuré par une anticathode de cuivre (raie K_α de longueur d'onde $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Les diagrammes de diffraction sont enregistrés selon le programme suivant :

- Angle de balayage : $3^\circ < 2\theta < 80^\circ$,
- Pas en 2θ : $0,033^\circ$,
- Temps de pose : 1,4 s.

Les diffractogrammes obtenus sont comparés à ceux des bases de données du fichier ICDD (International Centre of Diffraction Data).

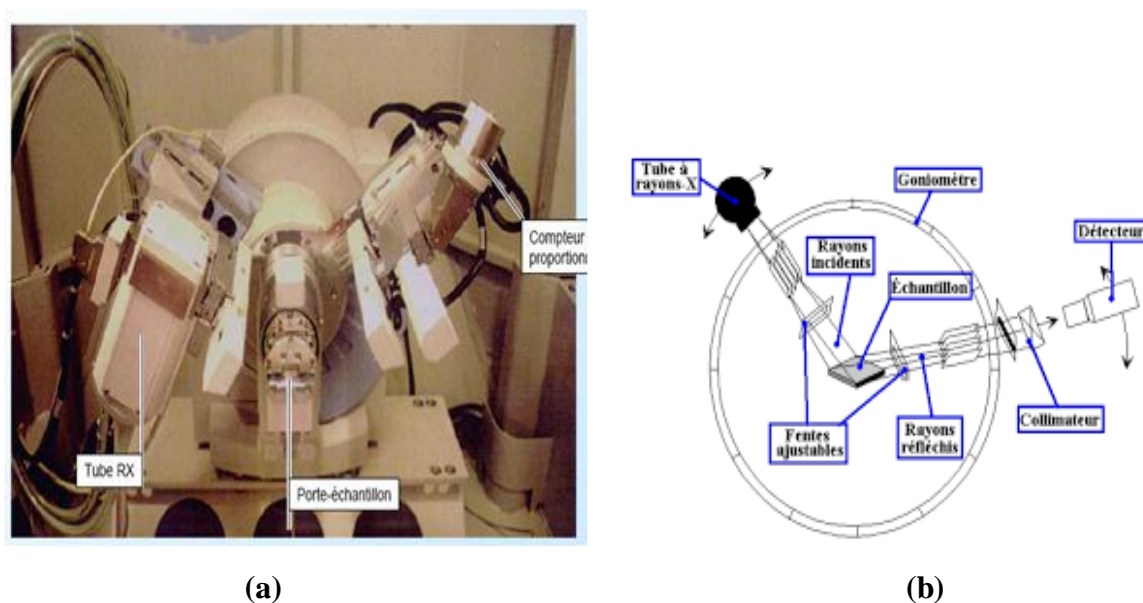


Figure 3 : (a) diffractomètre utilisé (Laboratoire AIME, ICG, université Montpellier 2),
(b) schéma de principe

III.2 Microscopie électronique à balayage MEB :

Les échantillons ont été observés au microscope électronique à balayage pour étudier plus précisément la morphologie.

La microscopie électronique à balayage (MEB) utilise un faisceau électronique, au lieu du rayonnement lumineux comme les microscopes optiques, et permet d'obtenir des images d'objets de quelques dizaines de nanomètres de dimension.

La microscopie électronique à balayage consiste en l'analyse des électrons secondaires et rétrodiffusés issus du bombardement de l'échantillon par un canon à électrons [5]. Ceux-ci sont soumis à une tension accélératrice. Les électrons secondaires et rétrodiffusés viennent de

la couche superficielle de l'échantillon. Ils sont de faible énergie et nécessitent donc d'être amplifiés avant de pouvoir être visualisés.

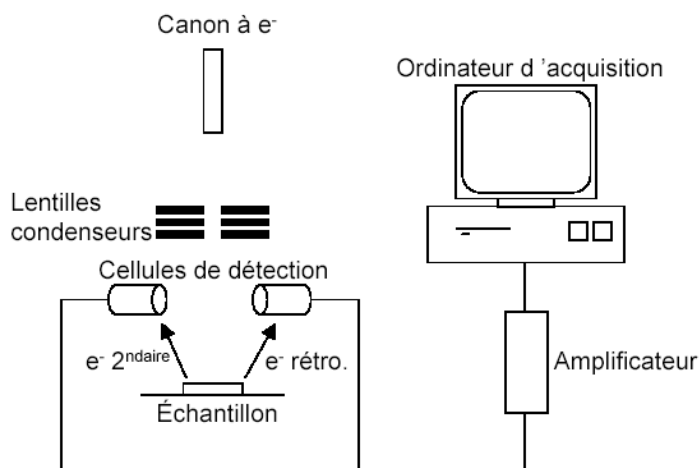


Figure 4 : schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.

Le microscope électronique à balayage comporte deux parties distinctes : la colonne et l'écran cathodique (figure 4).

➤ Principe de fonctionnement :

Les électrons sont produits par effet thermoélectronique ou par effet de champ à partir d'un filament de tungstène porté à haute température ou un monocristal de tungstène respectivement. Les électrons sont accélérés par application d'une tension d'accélération de valeurs classiquement comprises entre 10 et 50 kV. Le faisceau électronique passe par la suite à travers le système de focalisation qui consiste en une série de trois lentilles électromagnétique qui ont pour rôle la focalisation du faisceau sur l'échantillon pour obtenir une sonde de moins de 4 nm permettant ainsi une bonne résolution. Le contrôle du balayage de la surface de l'échantillon est assuré par des bobines de déflexion.

Des détecteurs permettent par la suite de capter les différents signaux émis par l'échantillon selon la nature de l'interaction entre le faisceau et l'échantillon qui peut produire :

- des électrons secondaires
- des électrons rétrodiffusés
- des rayons x
- des électrons Auger

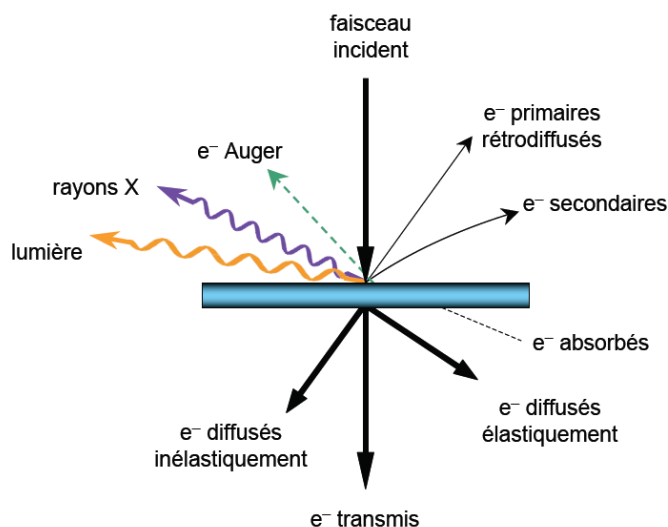


Figure 5 : produit de l'interaction entre les e^- et l'échantillon

Dans ce travail, les micrographies ont été obtenues sur un microscope électronique à balayage à effet de champ de type Hitachi S4500 (figure 6) doté de détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés. La tension d'accélération varie de 0.5 kV à 30 kV. Le grandissement maximal est de 500 000x. La résolution obtenue est de 1,5 nm à une tension de 15 kV.

La préparation des échantillons à observer se fait de la manière suivante : quelques milligrammes de solide sont déposés sur une pastille adhésive en carbone fixée sur le porte-échantillon en acier, puis métallisés (10 à 20 nm d'or) par pulvérisation cathodique.



Figure 6 : Microscope Électronique à Balayage Hitachi S4500 (Institut européen des Membranes, Montpellier)

III.3 Analyse texturale par adsorption et désorption de N₂ à 77°K

III.3.1 La physisorption :

C'est une interaction entre le réactif et la surface du catalyseur conduisant à la formation de liaisons de faibles énergies de type Van Der Waals. La couche d'adsorption peut être multimoléculaire sans spécification de site d'adsorption.

La physisorption d'azote comme molécule sonde permet de déterminer les propriétés texturales des matériaux telles que la surface spécifique, le type de porosité, le volume des pores, leur taille et leur géométrie [5]. Toutes ces caractéristiques sont obtenues à partir de graphes appelés isotherme d'adsorption.

III.3.2 L'isotherme d'adsorption :

Un état d'équilibre d'adsorption est caractérisé par une quantité de matière ou masse adsorbée qui dépend de la pression du gaz P.

Une isotherme d'adsorption est l'ensemble des états d'équilibre, pour une température T donnée, pour toutes les valeurs de P comprise entre 0 et P⁰ (pression de vapeur saturante de l'adsorbable à la température T). Pour l'obtenir, on trace les variations de la quantité de la molécule sonde adsorbée par gramme d'adsorbat en fonction de la pression relative d'équilibre (P /P⁰).

L'analyse texturale des solides peut ainsi être faite à partir des isothermes d'adsorption physique qui sont classés en six types distincts, décrits initialement par Brunauer et al. [6]. Cette classification a été reprise par l'UPAC en 1985 (figure 7).

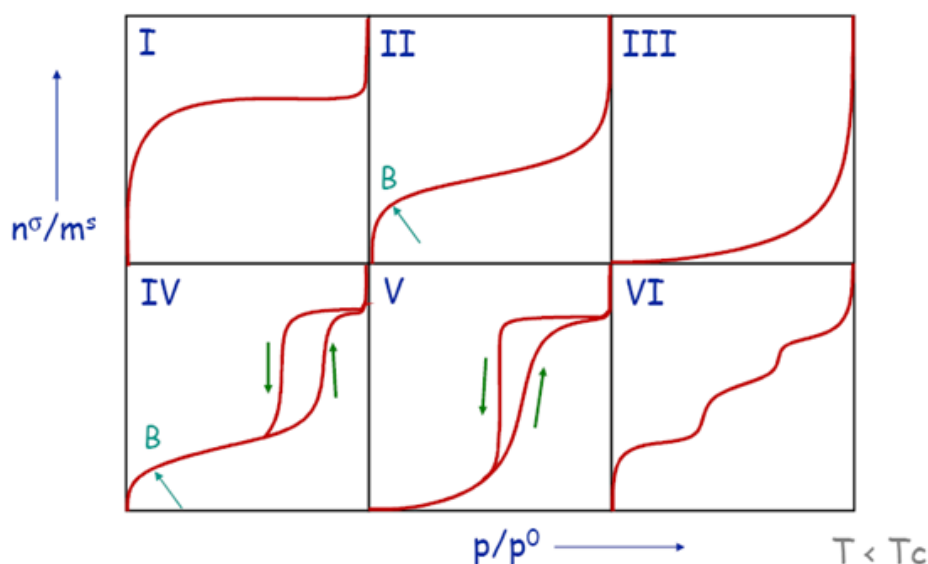


Figure 7 : Classification des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes solide-gaz [7]

➤ *Les isothermes de type I :*

L'isotherme d'adsorption du type I est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant, malgré l'augmentation de la pression. Elle est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions plus basses.

➤ *Les isothermes de type II :*

L'isotherme d'adsorption du type II est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre. Elle est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement.

➤ *Les isothermes de type IV :*

L'isotherme d'adsorption du type IV a la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II pour les pressions relatives les plus basses (inférieures à 0,42 dans le cas de l'adsorption de diazote à 77 K) ; pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire.

➤ *Les isothermes de type III et V :*

Les isothermes d'adsorption du type III et V sont beaucoup plus rares : elles diffèrent des isothermes d'adsorption du type II et IV aux pressions les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption, interprété par le fait que les interactions adsorbant/adsorbable sont faibles, est observé dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe

➤ *Les isothermes du type VI :*

L'isotherme d'adsorption à marches, du type VI, a été observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

En réalité les isothermes d'adsorption physique obtenues généralement, sont des isothermes d'adsorption composites révélant la complexité des adsorbants étudiés [7]

Les isothermes d'adsorption correspondant au solide et des photocatalyseurs préparés sont obtenues avec un appareil Micrométries ASAP 2020 présenté sur la figure 8.

Les 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 une

désorption à pression réduite ($< 10^{-4}$ torr), à une température de 300°C pour une durée de 10 heures. La cellule est connectée par la suite à l'appareil pour les mesures.

La surface spécifique S_{BET} représente le rapport entre la surface superficielle et la masse d'un solide. S_{BET} =surface développé par la poudre /masse de la poudre.

La méthode BET proposée par Brunauer-Emmett-Teller permet relier la quantité du gaz adsorbé à la surface du solide. Dans le chapitre 3, nous présenterons en détail la méthode permettant de déterminer la surface spécifique (méthode de la transformée de BET) ainsi que le volume microporeux (la méthode de t-plot).



Figure 8 : Appareil ASAP 2020 pour les caractérisations texturales

III.4 Caractérisation par spectroscopie Ultraviolet-visible en réflexion diffuse (DRS) :

L'analyse spectrophotométrique, fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, permet de calculer la concentration d'un constituant. Celle-ci est calculée en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue. Cette méthode d'analyse, non destructive, permet de travailler sur de faibles quantités de substances et peut s'appliquer à des échantillons solide, liquide ou gazeux. Cette méthode sera présentée dans le chapitre 4.

La spectroscopie en réflexion diffuse est basée sur l'analyse du flux lumineux réfléchi par des échantillons solides. Des informations sur la nature du matériau étudié peuvent être obtenues dans la mesure où le chromophore absorbe, avant réflexion, une partie de la lumière

dans le domaine spectral considéré. Cette technique est actuellement très utilisée pour la caractérisation des propriétés des semiconducteurs.

➤ Principe :

Lorsqu'un rayonnement lumineux rencontre une surface, il peut être partiellement transmis et/ou réfléchi. Si l'épaisseur de l'échantillon est suffisante, la partie transmise est nulle et on observera uniquement la partie réfléchie. L'analyse en réflexion diffuse est réalisée dans ces conditions. Il existe plusieurs types de réflexion de la lumière :

- La réflexion spéculaire (R_s) correspond au rayonnement réfléchi de même composition spectrale que le rayonnement incident. Lorsque le rayonnement est réfléchi avec un angle identique à celui du rayonnement incident, on parle de réflexion spéculaire vraie (R_{sv}).
- La réflexion diffuse (R_d) trouve son origine dans les rayonnements qui après avoir pénétré plus ou moins profondément dans le matériau ressortent de celui-ci avec des directions quelconques. Dans ces conditions, le rayonnement est absorbé partiellement par des molécules présentes dans l'échantillon ou adsorbées à sa surface.

La réflexion spéculaire étant le résultat d'une réflexion du rayonnement incident à la surface du matériau, elle ne contient pas d'informations sur le pouvoir absorbant de l'échantillon, contrairement à la réflexion diffuse. Les rayonnements spéculaires sont considérés comme des rayonnements parasites, et ils sont partiellement éliminés par la mise en place d'un dispositif optique sélectif.

Le principe la spectrométrie par réflexion diffuse repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. 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 [8].

Le spectrophotomètre UV-visible est constitué de trois parties principales : La source du rayonnement, le porte échantillon et référence et le système de mesure.

A La sortie de la source, la lumière est polychromatique. Un monochromateur aura pour but de rendre le faisceau monochromatique. A la sortie de ce dernier, le faisceau est envoyé sur deux miroirs, chacun des faisceaux résultants traversent ensuite soit la cuve de

mesure où l'échantillon est placé soit la cuve de référence. Ensuite, les deux faisceaux sont envoyés sur un photomultiplicateur.

Les propriétés optiques des différentes structures synthétisées, dopées et non dopées, dans le domaine UV-Visible sont particulièrement importantes pour les différentes applications visées. L'objectif est de mesurer la position du seuil d'absorption des nanoparticules, qui correspond à la valeur de la largeur de la bande interdite (gap optique).

Une méthode pour déterminer les énergies des transitions optiques est d'utiliser les relations entre le coefficient d'absorption α d'un composé et l'énergie du rayonnement. Ces relations sont les suivantes [9] :

- pour une transition indirecte : $\alpha \cdot hv = B(hv - Eg)^2$
- pour une transition directe : $\alpha \cdot hv = B(hv - Eg)^{1/2}$

Ainsi, le tracé des courbes $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$ et $(\alpha \cdot hv)^2$ en fonction de (hv) permet, par extrapolation, d'extraire la valeur des énergies des transitions indirectes et directes.

Les travaux de Kubelka et Munk permettent de lier l'absorbance α de poudres à leurs réflectances R par l'équation [10] :

$$\alpha = (1-R)^2 / 2R$$

où R est le coefficient de réflexion de l'échantillon (c'est-à-dire le ratio entre l'intensité diffusée et l'intensité incidente) et α le coefficient d'absorption [11]. Le TiO₂ étant un semi-conducteur à gap indirect [12], son gap E_g peut être relié au coefficient d'absorption α par la relation de Tauc [13] :

$$\alpha hv = B (hv - E_g)^2$$

Où B est une constante.

Si l'on trace la courbe $(\alpha hv)^{1/2} = B (hv - E_g) = f(hv)$ l'intersection de l'axe des abscisses $(\alpha \cdot hv)^{1/2} = 0$ avec la tangente à la partie linéaire de la courbe correspond donc à $E_g = hv$. Le gap est donc obtenu graphiquement.

Les spectres de réflexion diffuse des photocatalyseurs préparés, dans l'intervalle de longueur d'onde 200 et 1000 nm ont été obtenus en utilisant un spectromètre UV-Visible JASCO V670 utilisant une sphère d'intégration JASCO PIN au BaSO₄. Une petite quantité du solide à analyser est dispersée dans le BaSO₄ (utilisé comme référence) afin d'éviter la saturation et étalée sur le porte échantillon.

Références bibliographiques :

- [1] P. M. Piccione, S. Yang, A. Navrotsky et M. E. Davis, *J. Phys. Chem B*, 106 (2002) 3629.
- [2] I. Boudraa, Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2010.
- [3] K. Tawbi, mémoire de master, Université Haute Alsace, (2012).
- [4] B.M.Lok, C.A Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, U.S. Patent, 4,440,871(1984).
- [5] M.K. Ghomari, mmoire de magister, Université d'Oran, (2009).
- [6] S. Brunauer, P. H. Emmet, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 309, (1938)
- [7] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 309, (1938)
- [8] H. Villavicencio Garcia, M. Hernandez Vélez, O. Sanchez Garrido, J. M. Martinez Duart, J. Jiménez, *Solid State Electronics*, 43 (1999) 1171-1175.
- [9] A Elaziouti, These de Doctorat, Université d'Oran Mohamed Boudiaf, (2014).
- [10] P. Kubelka, F. Munk, Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Z. Tech. Phys*, 12 (1931) 593-601.
- [11] E. L. Simmons, Diffuse reflectance spectroscopy: a comparison of the theories. *Applied optics*, 14 (1975) 1380,
- [12] G. Magesh, B. Viswanathan, R. P. Viswanathan, T. K. Varadarajan. Photocatalytic behavior of CeO₂-TiO₂ system for degradation of methylene blue. *Indian Journal of chemistry*, 48A (2009) 480.
- [13] P. Madhu Kumar, S. Badrinarayanan, M. Sastry. Nanocrystalline TiO₂ studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states. *Thin Solid Films*, 358 (2000) 122.

Chapitre III :

Caractérisation des catalyseurs $\text{TiO}_2/\text{SAPO}_{4-5}$

Les photocatalyseurs préparés, à base d'oxyde de titane supporté sur le SAPO₄₋₅, ont été caractérisés par différentes méthodes afin de définir leurs propriétés structurales, morphologiques et texturales ainsi que certaines de leurs propriétés optiques. Dans ce chapitre nous présenterons les résultats de ces caractérisations

I. Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons x nous permet de mettre en évidence la bonne cristallinité du support synthétisé d'une part et de vérifier d'autre part, s'il présente la phase désirée (AFI). Elle permet par ailleurs de définir la nature des phases d'oxyde de titane déposées sur le support. Pour ce faire, les diagrammes de diffraction obtenus pour les différentes structures sont comparés avec ceux présents dans la littérature en utilisant le programme X'PERT HighScore.

I.1 Phases présentes :

Le diagramme de diffraction X correspondant au SAPO₄₋₅ préparé est présenté sur la figure 1. Une comparaison avec les diagrammes proposés dans la littérature [1-3] montre que le solide préparé est d'une grande pureté, présente une bonne cristallinité dans la phase Aluminophosphate Five (AFI) et qu'aucune autre phase silicique (oxyde de silicium ou autre) n'est présente, ce qui montre que le silicium a été introduit dans la charpente aluminophosphate par substitution isomorphe.

Les diagrammes de diffraction du SAPO₄₋₅ imprégné par l'oxyde de titane, à différents taux, présentent la phase AFI. Une autre phase apparaît caractérisée par la présence de nouvelles réflexions indiquées par un astérisque (*) sur la figure 1. Une recherche dans la base de données (PDF2), du logiciel X'Pert High Score utilisé, montre que ces réflexions sont caractéristiques de la phase anatase de l'oxyde de titane [4]

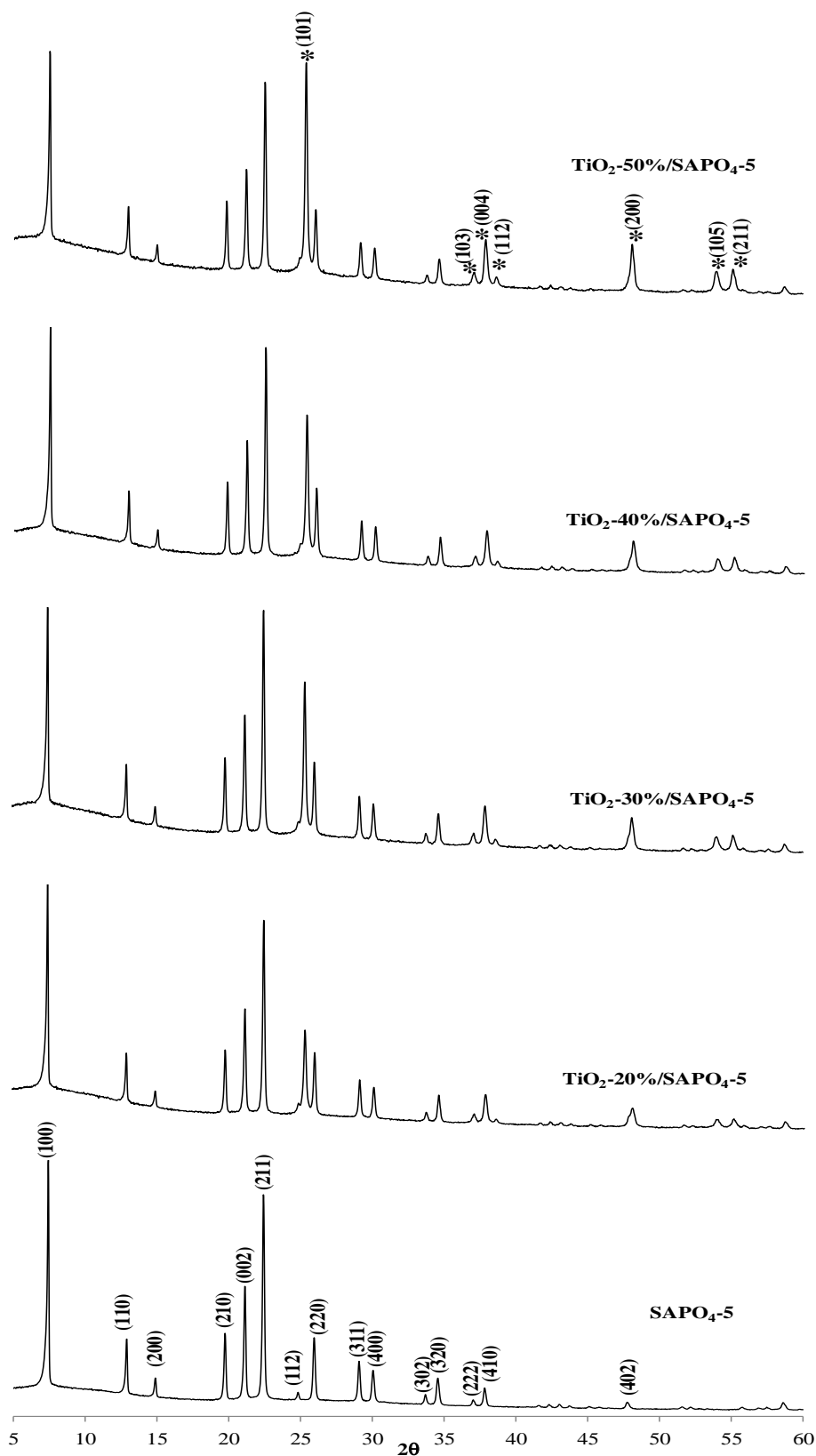
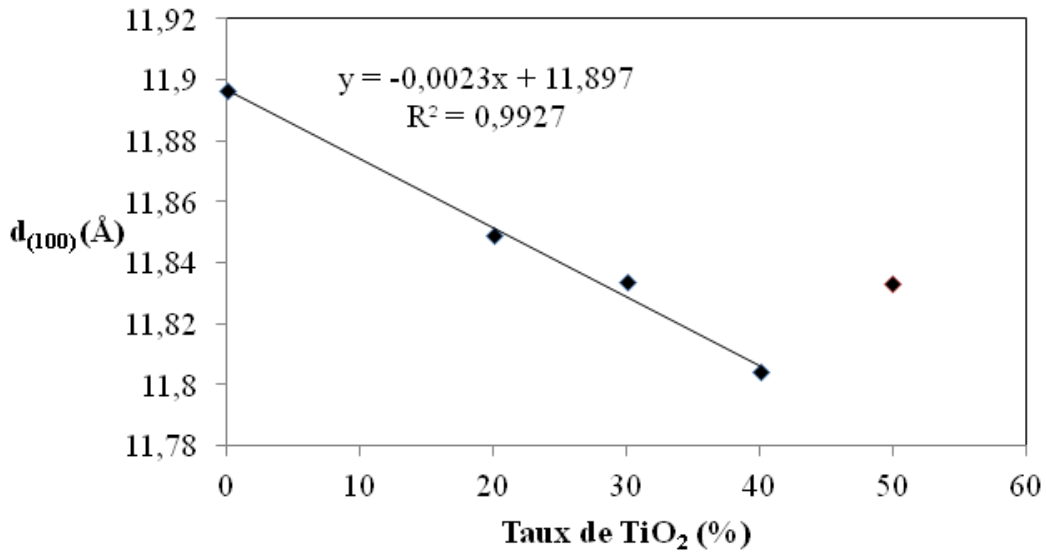


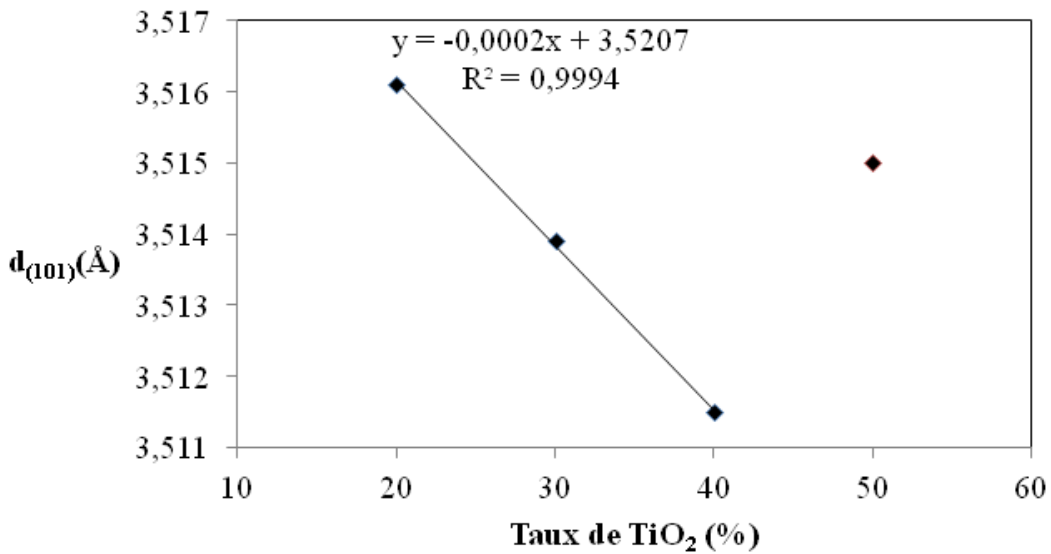
Figure 1 : Diagrammes de diffraction du SAPO₄-5 et SAPO₄-5 imprégnés par le TiO₂ à différents taux

I.2 Effet du taux d'imprégnation sur la position des pics

En comparant les valeurs de 2θ (ou $d_{(hkl)}$) des différentes réflexions, nous notons un léger déplacement des pics caractéristiques des phases AFI et anatase avec le taux d'imprégnation de TiO₂ traduisant une légère modification des paramètres de maille. Sur la figure 2 nous présentons l'évolution de la distance réticulaire des plans (100) pour le SAPO₄₋₅ (figure 2(a)) et (101) pour le TiO₂ anatase (figure 2(b)).



(a)



(b)

Figure 2 : Évolution des distances réticulaire entre plans (100) du SAPO₄₋₅ (a) et (101) du TiO₂ anatase (b) avec le taux de TiO₂ imprégné.

Nous notons sur la figure 2(a) que la distance réticulaire entre les plans (100) de la structure SAPO₄₋₅ diminue linéairement avec le taux d'imprégnation en oxyde de titane jusqu'à la valeur de 40% en TiO₂ où elle passe d'une valeur de 11,8966 Å pour le SAPO₄₋₅ non imprégné à 11,8040 Å pour le matériaux imprégné à 40%. Ceci indiquerait une variation des paramètres de maille. Pour un taux de 50% en TiO₂ la distance réticulaire augmente.

La même évolution est observée pour la distance réticulaire entre les plans (101) de la structure anatase du TiO₂ (figure 2(b)). Sa valeur passe de 3,5161 Å pour un taux de 20% en TiO₂ à 3,5115 Å pour un taux de 40% en suivant une évolution linéaire. Pour un taux de 50% en TiO₂ la distance réticulaire augmente pour atteindre une valeur de 3,5150 Å. Ces résultats montrent aussi que les paramètres de maille de la phase anatase sont modifiés et évoluent avec le taux de TiO₂ imprégné.

I.3 Évolution du diamètre moyen avec le taux d'imprégnation :

Les diamètres moyens des cristallites des deux phases AFI et anatase ont été déterminé en utilisant l'équation de Scherrer et en prenant la largeur à mi-hauteur de la 1^{ière} réflexion pour chacune des phases. Les largeurs à mi-hauteur FWHM sont déterminées en utilisant le programme X'PERT HighScore. Elles seront données à titre indicatif mais permettent d'avoir une bonne idée sur l'ordre de grandeur des tailles des cristaux et de leur évolution. Elles sont prises pour la réflexion des plans (100) pour le SAPO₄₋₅ et (101) pour le TiO₂. Les valeurs obtenues pour les différents taux d'imprégnation sont regroupées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Taille moyenne des cristaux (a) pour le solide SAPO₄₋₅ ; (b) pour le TiO₂

a)

Solides	Angle de Bragg θ(°)	FWHM(°)	Taille moyenne des cristallites D_c(Å)
SAPO ₄₋₅	3,71	0,076	1047,00
TiO ₂ -20%/SAPO ₄₋₅	3,73	0,102	780,48
TiO ₂ -30%/SAPO ₄₋₅	3,73	0,076	1047,49
TiO ₂ -40%/SAPO ₄₋₅	3,74	0,102	780,49
TiO ₂ -50%/SAPO ₄₋₅	3,73	0,076	1047,49

b)

Solides	Angle de Bragg θ(°)	FWHM(°)	Taille moyenne des cristallites D_c(Å)
SAPO ₄₋₅			
TiO ₂ -20%/SAPO ₄₋₅	12,66	0,127	641,10
TiO ₂ -30%/SAPO ₄₋₅	12,71	0,153	532,26
TiO ₂ -40%/SAPO ₄₋₅	12,68	0,127	641,15
TiO ₂ -50%/SAPO ₄₋₅	12,66	0,127	641,10

À partir des deux tableaux, on remarque que la taille moyenne des cristallites évolue d'une manière aléatoire avec le taux d'imprégnation et dépendrait probablement de la répartition du TiO₂ sur le SAPO₄₋₅.

I.4 Conclusion :

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X nous permettent d'arriver aux conclusions suivantes :

- Les photocatalyseurs préparés présentent deux phases bien distinctes sur le diagramme de diffraction : une phase correspondant au support qui est le SAPO₄₋₅ (AFI) et la phase anatase pour le TiO₂. Ces phases sont bien cristallisées et sont d'une grande pureté.
- L'imprégnation a un effet sur la position des pics des deux phases et on note que la distance inter-réticulaire des familles de plans (100) et (101), correspondant aux phases AFI et anatase respectivement, diminue linéairement avec le taux d'imprégnation jusqu'à une valeur de 40% en TiO₂ puis augmente à 50% en TiO₂.
- L'imprégnation a un effet sur la taille moyenne des cristaux pour les deux phases mais l'évolution est aléatoire.

II. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

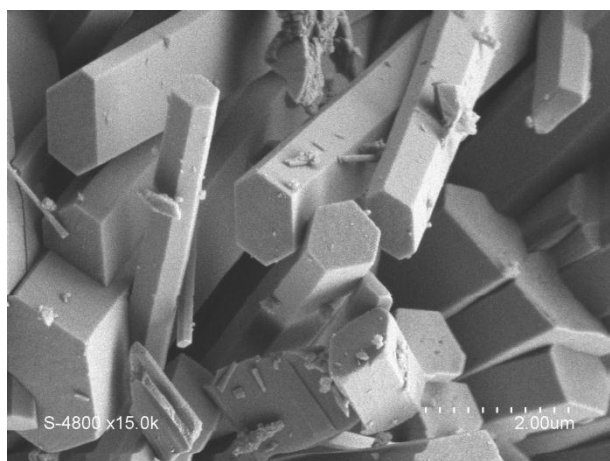
La microscopie électronique à balayage nous permet de visualiser la texture microscopique des matériaux, la forme et les dimensions des phases solides, la cristallinité de ces phases ...etc. Dans l'étude des matériaux préparés, cette technique permet de contrôler l'homogénéité des préparations étudiées.

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.

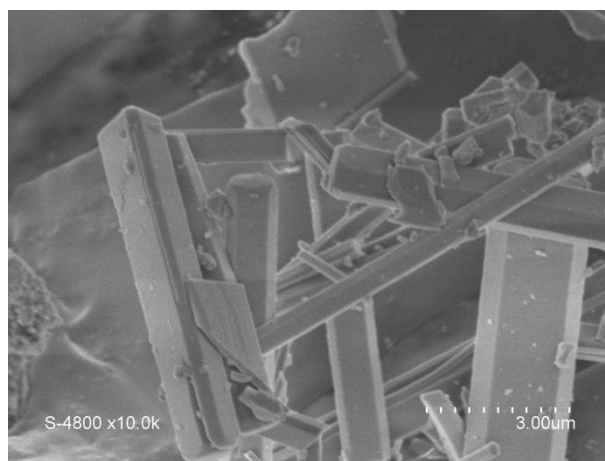
Les dimensions des cristaux ont été mesurées en employant le logiciel «Image J».

II.1 Micrographies du SAPO₄₋₅

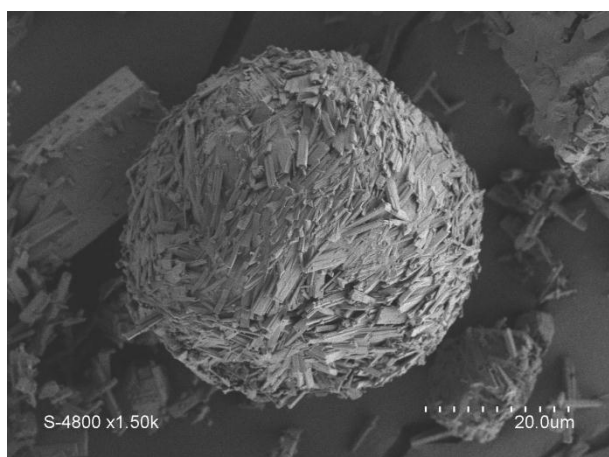
Les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage pour le SAPO₄₋₅ sont présentées sur la figure 3. Ces micrographies sont prises à différentes zones et à différents grossissements



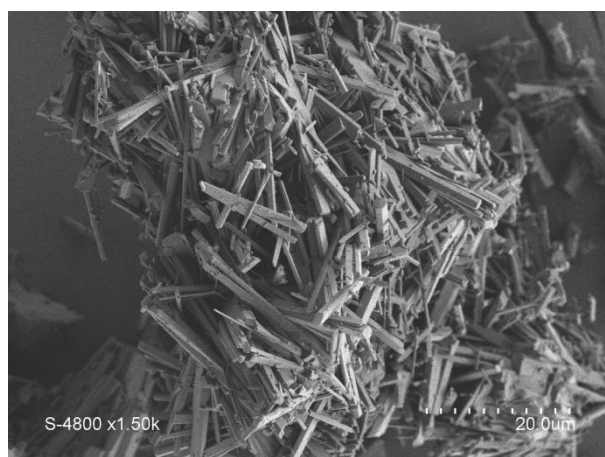
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 3 : Micrographies du support SAPO₄₋₅

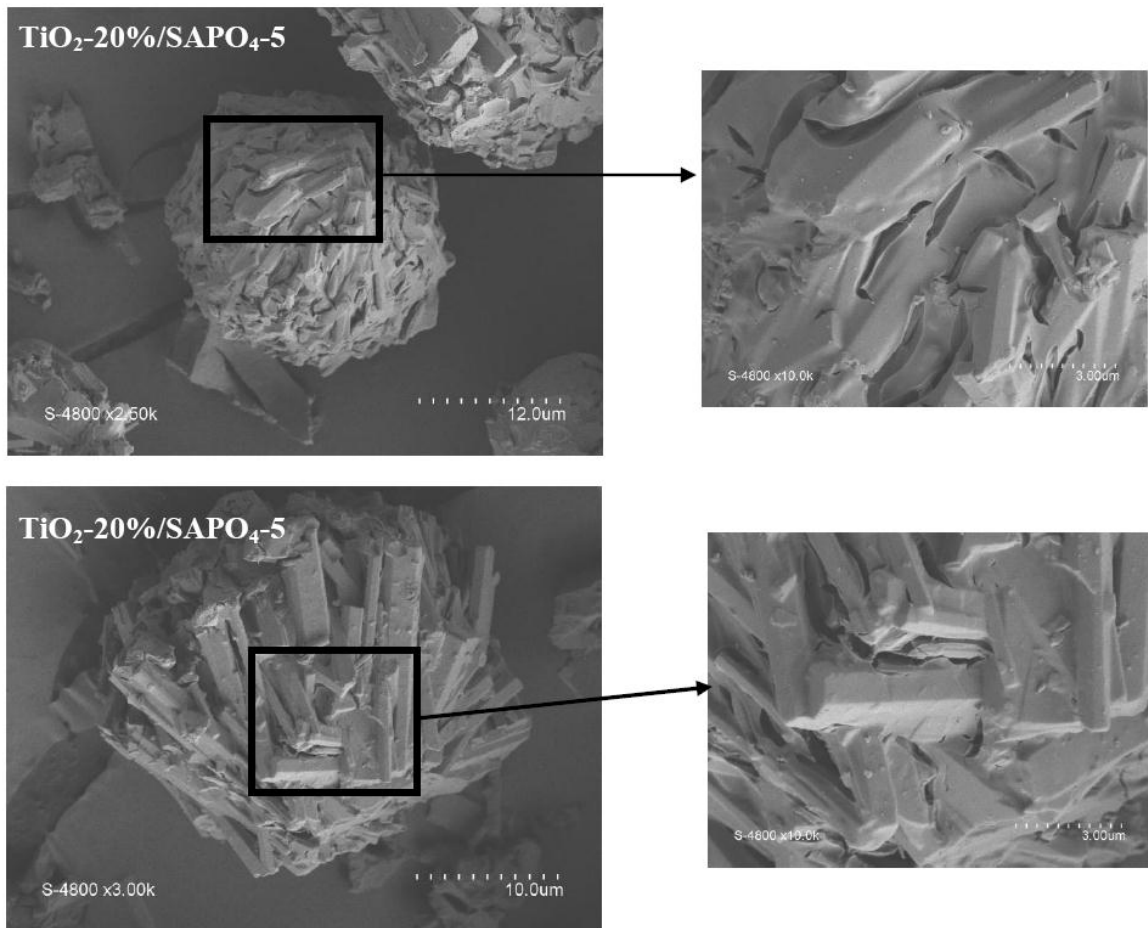
Les micrographies montrent différentes morphologies pour le SAPO₄₋₅ indiquant une cristallisation hétérogène du matériau. Les clichés (a) et (b) indiquent que Les cristallites

présentent des structures hexagonales (clichés a), avec des longueurs moyennes de 3,77µm et un diamètre de 1,31µm, des bâtonnets, des aiguilles ou des lamelles (cliché b). Ces structures peuvent s'agglomérer en boules (cliché c), rosaces (cliché d) ou autres.

Toutes ces formes différentes et orientées selon des directions aléatoires montrent que lors de la cristallisation de ce matériaux la germination l'emporte sur la croissance [5].

II.2 Micrographies du SAPO₄₋₅ imprégné par TiO₂

La microscopie électronique à balayage nous a permis de vérifier la bonne imprégnation du TiO₂ sur le SAPO₄₋₅. Les micrographies obtenues montrent que l'ajout du TiO₂ ne semble pas avoir un effet sur la morphologie cristalline du SAPO₄₋₅ préparé. Elles mettent en évidence la bonne imprégnation du TiO₂ sur ce support où nous observons que les cristaux du SAPO₄₋₅ sont enrobés d'une couche de dioxyde de titane. Comme le montre les clichés présentés sur la figure 4.



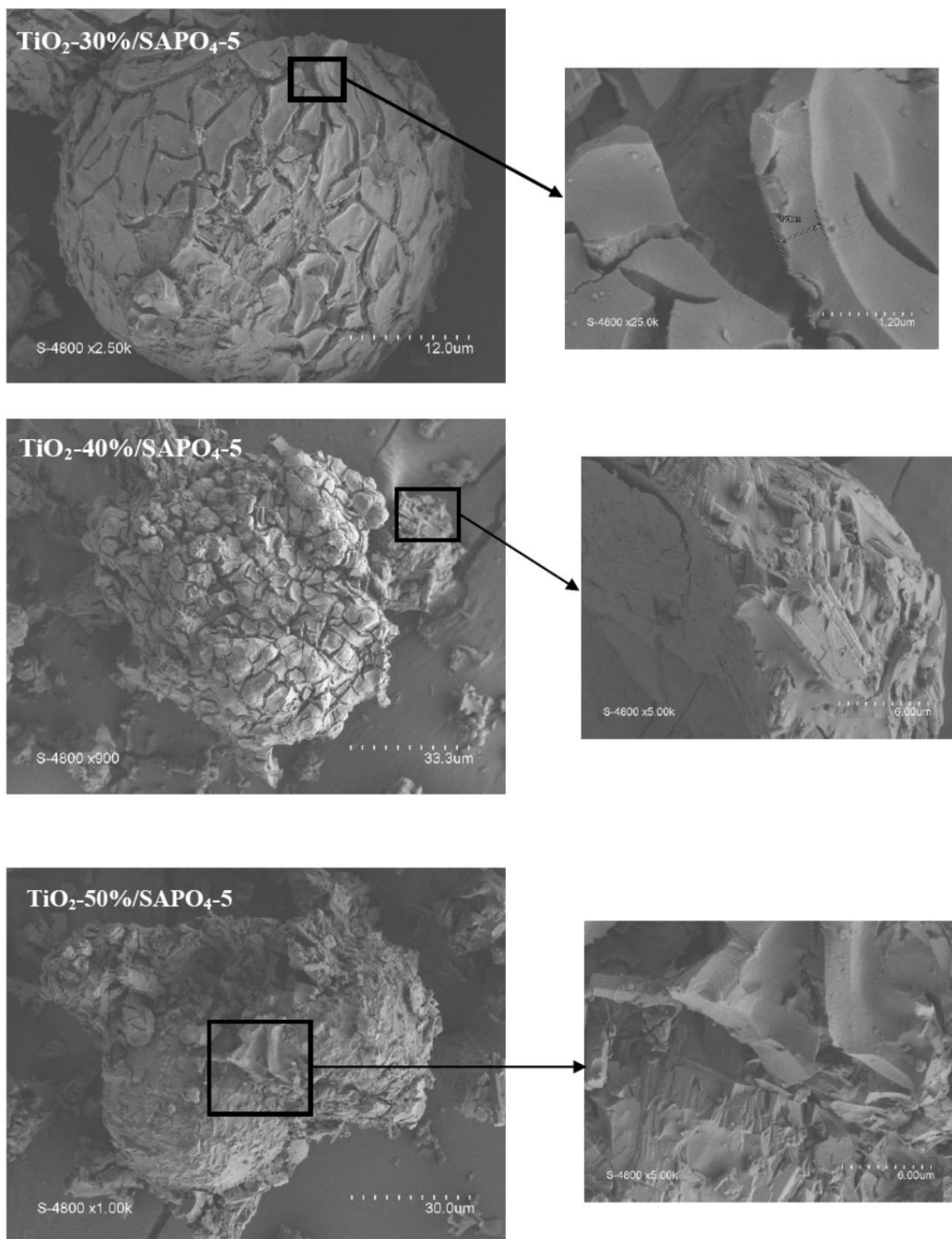


Figure 4 : micrographies des catalyseurs supportés

Par ailleurs, nous pouvons constater sur les clichés MEB que le taux d'imprégnation semble avoir un effet sur l'épaisseur de la couche de TiO₂ qui enveloppe le support. En effet, les formes hexagonales qui apparaissent en relief et enveloppées d'une fine couche de TiO₂ sur le cliché qui représente le SAPO₄₋₅ imprégné à 20% de TiO₂, n'apparaissent plus pour des taux d'imprégnation plus importants.

II.3 Conclusion :

Les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage montrent que :

- La cristallisation du SAPO₄₋₅ est hétérogène et lors de ce processus, la germination l'emporte sur la croissance.
- Le dépôt du TiO₂ n'a aucune influence sur la morphologie du support (SAPO₄₋₅)
- Le TiO₂ est bien imprégné sur le SAPO₄₋₅ et enveloppe les grains de ce dernier.
- Le taux d'imprégnation a un effet sur l'épaisseur de la couche de TiO₂ qui enveloppe le support.

III. Études texturale par adsorption désorption de l'azote :

La considération 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 l'évolution du volume de l'azote adsorbé en 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 [5].

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 de t-plot

Les isothermes d'adsorption obtenues pour le SAPO₄₋₅ sans et avec imprégnation du TiO₂ à différents taux sont présentées sur la figure 5.

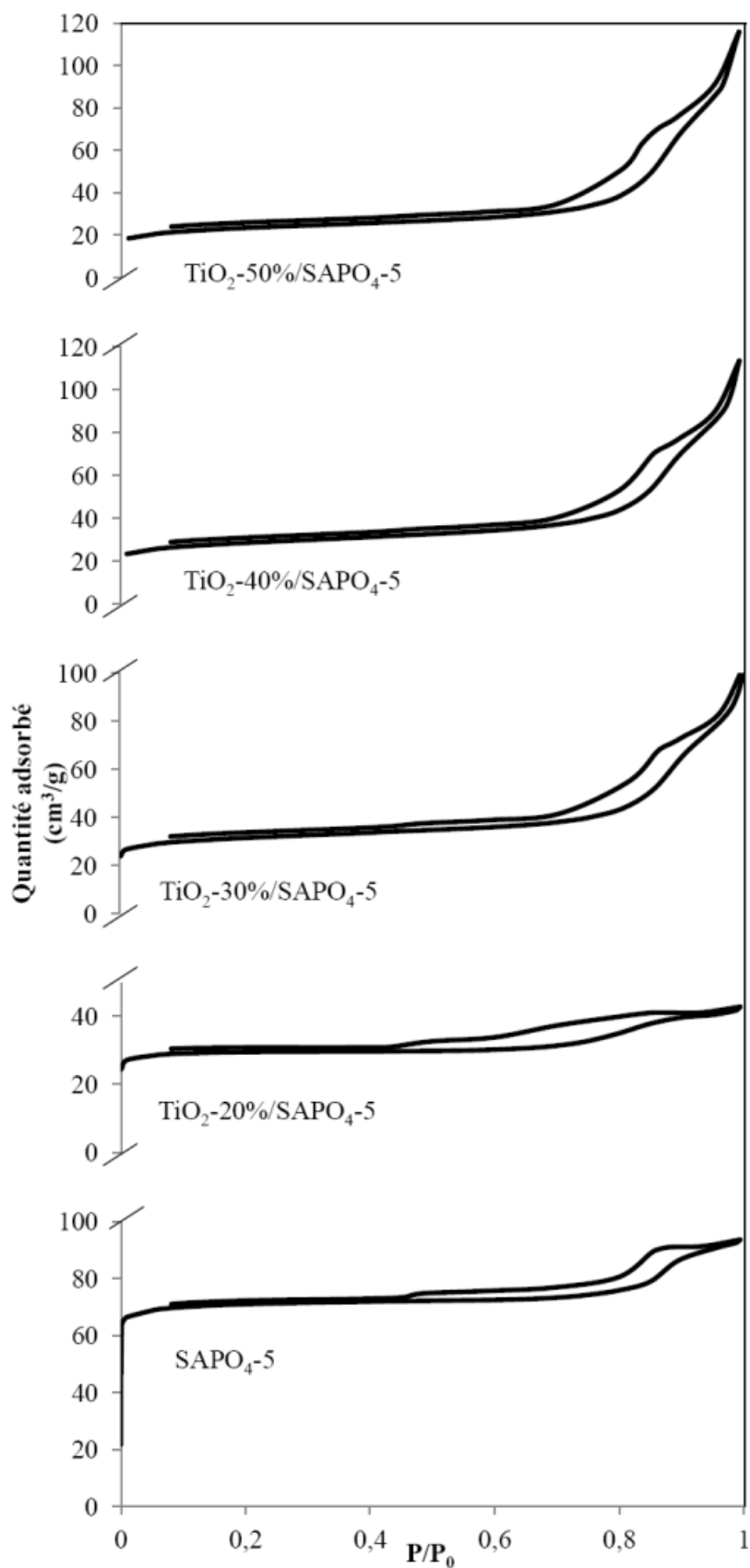


Figure 5 : Isothermes d'adsorption et désorption de l'azote sur les catalyseurs préparés

Pour le SAPO₄₋₅ préparé, l'isotherme présente une allure de type I caractérisant la texture microporeuse de ce dernier. En effet, nous observons une montée rapide de la quantité d'azote adsorbé jusqu'à une valeur de $P/P_0 = 0,1$ traduisant une adsorption monocouche (mono-moléculaire). À partir de cette pression, l'isotherme présente un palier horizontal malgré l'augmentation de la pression mais à partir de ($P/P_0 = 0,8$), le comportement change et la quantité d'azote adsorbé augmente plus ou moins rapidement avec la pression. Cette augmentation est accompagnée d'une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption. Ce comportement est probablement dû à une condensation capillaire à travers les vides inter-granulaires du SAPO₄₋₅.

Pour le SAPO₄₋₅ imprégné au TiO₂, l'isotherme d'adsorption change légèrement d'allure. Une légère inclinaison du palier horizontal est observée traduisant une adsorption multimoléculaire sur ces matériaux ce qui signifie la présence de surface externe (non poreuse). L'hystérésis de l'adsorption par rapport à la désorption est toujours présente signe d'une condensation capillaire à travers l'espace inter-granulaire plus prononcés à des taux d'imprégnations supérieures à 30%.

III.2 Détermination des surfaces spécifiques BET (σ_{BET}) :

La détermination du point correspondant à la formation d'une monocouche d'adsorbant permet de calculer la surface spécifique σ des différents solides. Cette dernière se calcule par la relation [6] :

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

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'adsorbant nécessaire pour recouvrir la surface A d'une couche monomoléculaire (figure 6).

N_A : 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'UPAC pour l'azote adsorbé à sa température de liquéfaction est de $0,162 \text{ nm}^2$ [6].

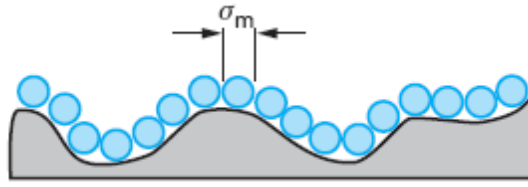


Figure 6 : Remplissage avec une couche monomoléculaire

Les logiciels commerciaux expriment la capacité monomoléculaire en terme de volume de gaz rapporté aux conditions normales de température et de pression. En utilisant le volume de gaz nécessaire pour recouvrir la surface d'un gramme du solide d'une couche monomoléculaire, l'équation précédente devient alors [6] :

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

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

$$\frac{p/p_0}{V_a (1 - p/p_0)} = \frac{1}{V_m^a C} + \left[\frac{c-1}{V_m^a C} \right] \left(\frac{p}{p_0} \right)$$

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 de gaz parfait R par la relation [6] :

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

La partie linéaire du graphique de $\frac{1}{V_a \left(\frac{p}{p_0} - 1 \right)}$ 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_m^a et ensuite, la surface σ .

En employant les relations : $C = \frac{s}{b} + 1$; $V_m^a = \frac{1}{bC}$

La surface spécifique σ est donc déterminée comme suit [6] :

$$\sigma = 4,353 \frac{V_m^a}{m_s} = 4,353 \frac{1}{m_s(s + b)}$$

Pour obtenir la surface spécifique des matériaux préparés, il faut d'abord trouver le domaine de pressions relatives dans lequel l'équation transformée BET est une droite. Le tracé est tel que celui présenté de la figure 7 obtenu pour le SAPO₄₋₅.

Les valeurs de V_a étant normalisées par rapport à la masse, m_s est prise égale à 1.

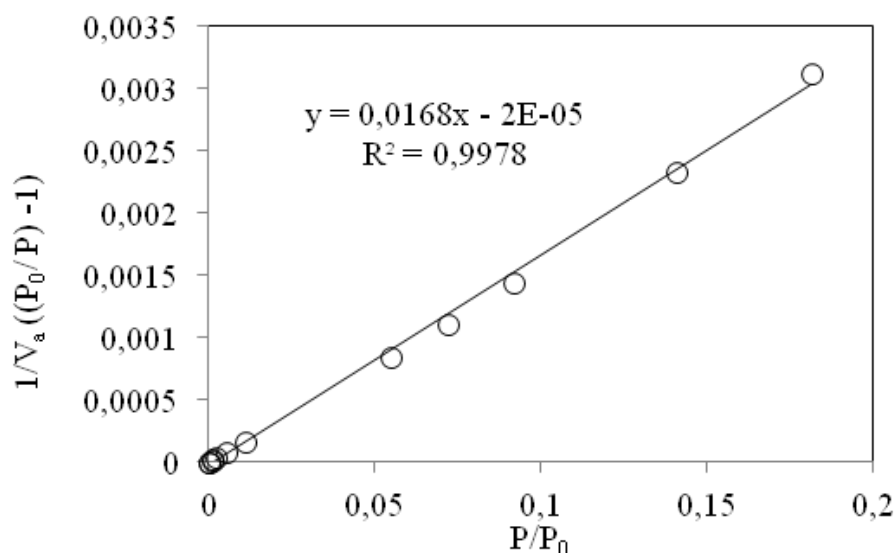


Figure 7 : domaine de pressions relatives où l'équation BET transformée et vérifiée pour le SAPO₄₋₅

Le tableau 2 regroupe les résultats obtenus pour les solides préparés.

Tableau 2 : surface spécifique obtenues par la méthode BET

Échantillons	s	b	C	V_m^a (cm ³ /g)	σ_{BET} (m ² /g)
SAPO ₄₋₅	0,016	-2 10 ⁻⁵	801,00	62,42	271,72
TiO ₂ 20%/SAPO ₄₋₅	0,037	-7 10 ⁻⁶	5286,71	27,02	117,62
TiO ₂ 30%/SAPO ₄₋₅	0,039	-7 10 ⁻⁵	558,14	25,59	111,40
TiO ₂ 40%/SAPO ₄₋₅	0,043	-9 10 ⁻⁵	478,77	23,20	101,02
TiO ₂ 50%/SAPO ₄₋₅	0,051	6 10 ⁻⁶	8501,00	19,60	85,34

La valeur de σ_{BET} obtenue pour le support SAPO₄₋₅ préparé (271,72 m²/g) est comparable à celle trouvée dans la littérature par Bo-Ya-Hsu et al [7] qui propose une valeur $\sigma_{\text{BET}}=278\text{m}^2/\text{g}$.

Les résultats obtenus montrent que l'imprégnation du dioxyde de titane dans le solide mène à une diminution proportionnelle de la surface spécifique avec le taux d'imprégnation. Elle passe de 271,72 m²/g pour le SAPO₄₋₅ non imprégné à 85,34 pour le catalyseur à 50% en TiO₂. Cette diminution traduit une augmentation de la surface non poreuse et donc de la surface externe que nous allons calculer dans ce qui suit.

III.3 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'adsorbant 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 [6] :

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

Où n_a : la quantité d'azote adsorbée,

m_s : la masse de l'adsorbant,

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

ρ_l : la masse volumique de l'adsorbant à l'état liquide (pour l'azote $\rho_l = 0,809\text{g}/\text{cm}^3$).

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] :

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

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 en fonction de l'épaisseur « t » de la couche Harkins et Jura [8] 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 8 représente la courbe transformée t pour le solide SAPO₄₋₅ préparé. 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 m²/g en employant la relation [5] :

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

Les valeurs des volumes microporeux et des surfaces externes des matériaux préparés sont regroupées dans le tableau 2.

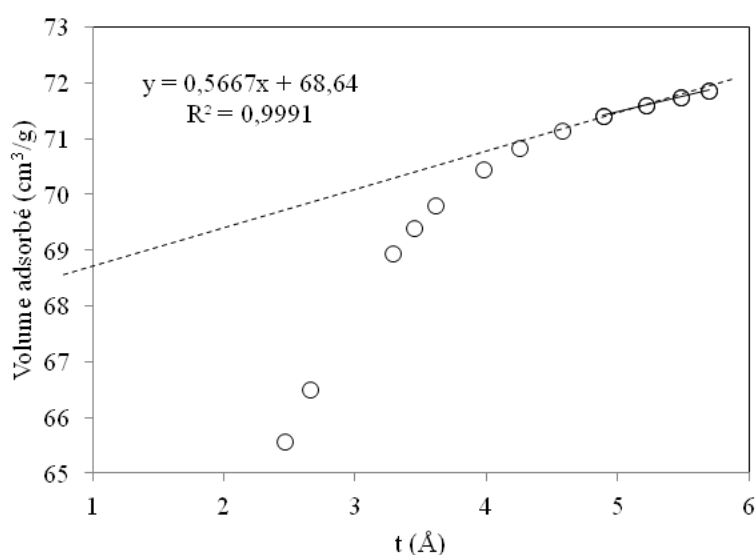


Figure 8 : courbe transformée t pour le SAPO₄₋₅

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

Échantillons	s	V _{a0}	V _μ (cm ³ /g)	σ _t (m ² /g)	σ _{BET} -σ _t
SAPO ₄₋₅	0,566	68,64	0,106	8,75	262,97
TiO ₂ -20% / SAPO ₄₋₅	0,177	28,88	0,044	2,75	114,87
TiO ₂ -30% / SAPO ₄₋₅	1,628	24,08	0,037	25,21	86,19
TiO ₂ -40% / SAPO ₄₋₅	1,991	19,89	0,030	30,81	70,21
TiO ₂ -50% / SAPO ₄₋₅	1,853	16,30	0,025	28,68	56,66

On remarque sur les résultats obtenus un décroissement de la valeur du volume microporeux (V_{μ}) lorsqu'on imprègne notre solide (SAPO₄₋₅) avec le dioxyde de titane (TiO₂). Cette diminution est proportionnelle au taux d'imprégnation.

Une augmentation de la surface externe due à la répartition du TiO₂ sur le solide est également observée. Cette dernière mène à la diminution de la surface due à microporosité du matériau ($\sigma_{\text{BET}} - \sigma_v$)

III.4 Conclusion :

L'analyse texturale des matériaux préparés par l'étude de l'adsorption-désorption de l'azote nous permet d'aboutir aux résultats suivants :

- L'isotherme d'adsorption est de type I pour le SAPO₄₋₅ traduisant une texture microporeuse de ce dernier. Avec l'imprégnation du TiO₂ le comportement type II apparaît avec l'inclinaison du pallier de saturation traduisant l'apparition d'une surface non poreuse.
- La valeur de la surface spécifique σ_{BET} du SAPO₄₋₅ préparé est comparable à celle trouvée dans la littérature. Cette valeur diminue lorsqu'on imprègne le TiO₂ sur ce solide.
- Le volume microporeux diminue avec le taux d'imprégnation du dioxyde de titane.
- La surface externe augmente avec le taux d'imprégnation du TiO₂ menant à la diminution de la surface due à la microporosité.

IV. Spectrométrie UV-visible en réflexion diffuse (DRS) :

La composante diffuse est principalement la résultante de deux phénomènes physiques : l'absorption et la diffusion des particules. L'allure des spectres de réflexion diffuse dépend donc principalement de la structure électronique du matériau définissant les transitions électroniques autorisées mais dépend également de paramètres extrinsèques liés à la morphologie, la taille et la distribution en taille des particules constituant la poudre.

Dans ce travail, la spectrométrie en réflexion diffuse va nous permettre de déterminer le domaine d'absorption de nos photocatalyseurs et déduire leur seuil d'absorption (gap optique). Les spectres sont obtenus dans un domaine de longueur d'onde compris entre 250 et 800 nm en mode réflectance et absorbance.

IV.1 Spectres d'absorption des photocatalyseurs :

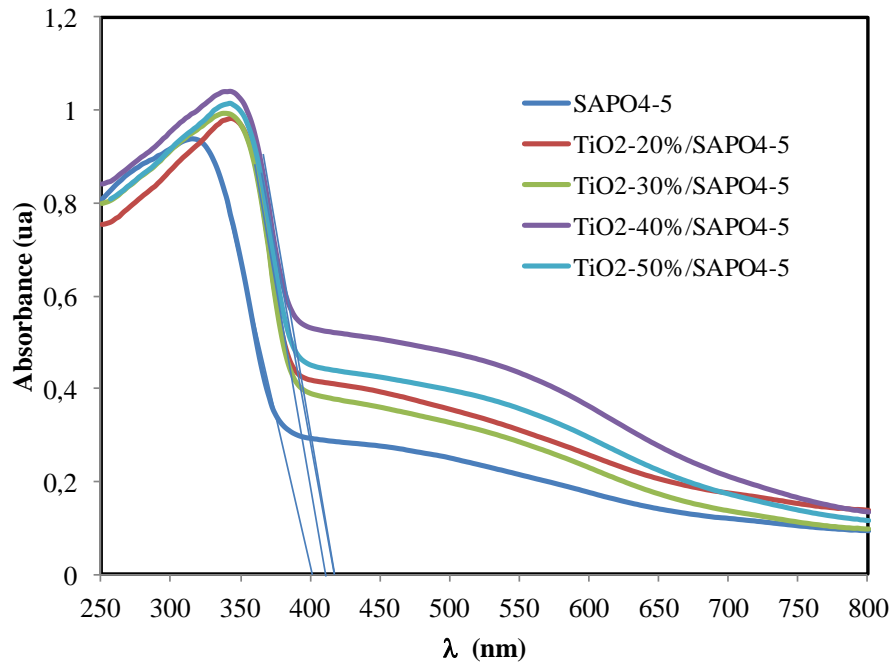


Figure 9 : Spectre d'absorption dans le domaine de l'ultraviolet et visible des solides préparés.

Les spectres obtenus, en mode absorbance, pour les matériaux préparés présente deux bandes d'absorption bien distinctes.

La première, plus forte, se trouve dans le domaine de l'ultraviolet à des longueurs d'onde allant de 300 à 400 nm correspondrait à des transitions inter-atomique de type transfert de charge [9]. En effet, pour les composés de type oxydes, la bande d'absorption qui peut être caractérisée par spectrométrie à réflexion diffuse sur poudres et qui présente une intensité importante est attribuée à un phénomène de transfert de charge entre l'entité qui constitue majoritairement la bande de valence (dans le cas des oxydes les orbitales 2p⁶ de l'oxygène) et celle constituant majoritairement la bande de conduction (les orbitales 3dⁿ vides, 4s et 4p du dans le Ti⁴⁺ ou 3s et 3p du Si⁴⁺).

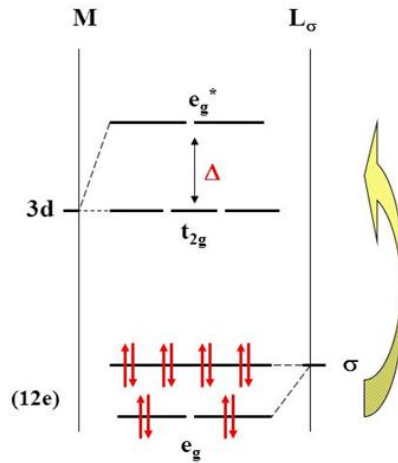


Figure 10 : transitions électroniques des orbitales pleines des ligands vers les orbitales vides du cation

La deuxième bande d'absorption, moins intense, est observée dans le domaine du visible (400-650 nm). Cette absorption est probablement due à des transition intra-atomique de type d-d caractéristique des complexes des métaux de transition [9]. Les orbitales d des métaux de transition subissent en effet dans le solide une levée de dégénérescence liée à la symétrie particulière formée par les ligands autour du cation métallique. Dans le cas des complexes octaédriques, tel que l'oxyde de titane (anatase), et tétraédriques, deux groupes d'orbitales d sont alors formés (les orbitales équatoriales t_2 : d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , et les orbitales axiales e : $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) dont l'écart en énergie est directement lié à la symétrie du champ de ligands, ainsi qu'à la nature des ces dernier. Les transitions d-d qui s'opèrent dans l'oxyde de titane concernent donc le passage d'un électron issu d'orbitales stabilisées t_2 vers celui des orbitales déstabilisées (sous réserve qu'il y ait une orbitale vide ou à moitié remplie). Les valeurs d'énergie de dégénérescence sont fréquemment dans le domaine du visible.

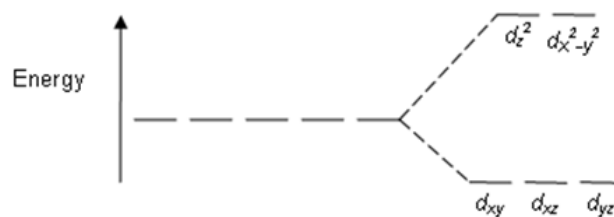


Figure 11 : Levée de dégénérescence en géométrie octaédrique

Dans le cas des photocatalyseurs supportés que nous avons préparé, les grains formant la poudre sont relativement importants, et leur taille moyenne est au minimum cinq fois

supérieure aux longueurs d'onde utilisées pour l'analyse. La diffusion est alors beaucoup plus faible et les spectres de réflexion diffuse peuvent alors être transformés mathématiquement par la relation de Kubelka-Munk [9], afin d'obtenir un spectre d'absorption qui va minimiser la diffusion et représenter ainsi les intensités relatives des différentes transitions. Dans ce cas, le coefficient d'absorption est exprimée en K/S ($F(R) = K/S = (1-R)^2/2R$) où K et S sont respectivement les coefficients d'absorption et de diffusion macroscopiques. La figure 12 représente les spectres de réflexion diffuse corrigés par la relation de Kubelka-Munk pour les différents solide préparés.

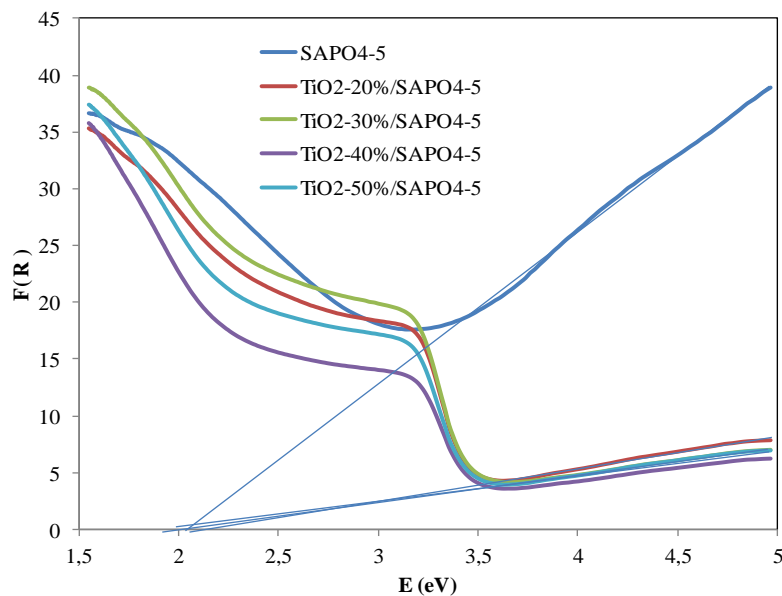


Figure 12 : Spectres de réflexion diffuse corrigés par la relation de Kubelka-Munk pour les solide préparés

Nous notons sur les spectres obtenus que les transitions dans le domaine de l'ultraviolet sont toujours présentes pour nos matériaux, traduite par une diminution de la fonction F(R), sauf pour le SAPO₄₋₅ qui présente une allure différente et inexplicable.

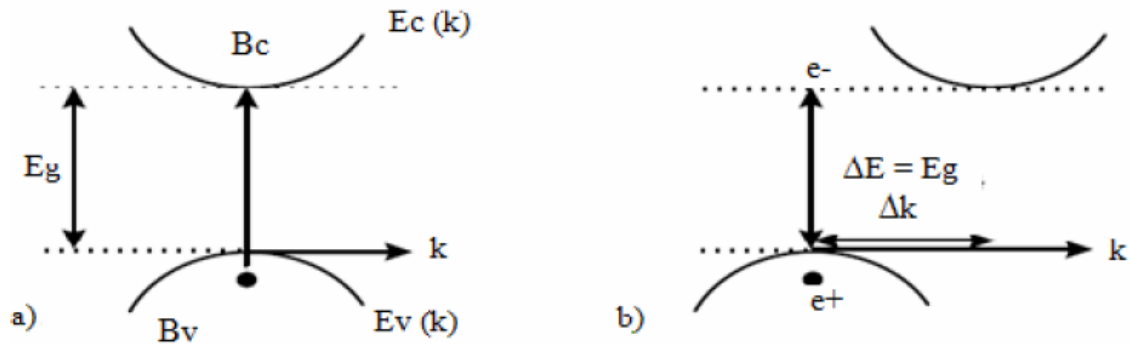
IV.2 Détermination du gap optique :

À partir des spectres obtenus en reflexion diffuse nous pouvons déterminer l'énergie du gap pour des solide préparés.

Dans la région de forte absorption qui correspond aux transitions optique entre la bande de valence et la bande de conduction, les variations du coefficient d'absorption α sont reliées au gap du matériau E_g par la relation [9] :

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^m \quad (1)$$

Dans cette formule, B est une constante et m est un coefficient qui dépend du type de transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Les valeurs de m permises sont



1/2 pour une transition directe autorisée, 2 pour une transition indirecte autorisée.

Figure 13 : Structure de bande des semiconducteurs à gap direct (a) et indirect (b)

Plusieurs méthodes graphiques sont utilisées pour déterminer le gap optique selon sa nature (direct ou indirect) ou selon la nature du matériau. Parmi ces méthodes nous citons :

- **Méthode 1 :** extapolation de la partie lineaire de la courbe des absorbance en fonction de la longueur d'onde (ou de l'énergie) [9] (figure 9)
- **Méthode 2 :** determination du maximum de la dérivée première de la courbe des absorbances en fonction de l'énergie [10].
- **Méthode 3 :** extrapolation de la partie linéaire de la courbe $F(R)$ en fonction de l'énergie [9] (figure 12)
- **Méthode 4 :** En associant la relation (1) et l'approche de Kubulka Munk, un tracé de $(F(R)h\nu)^2$ pour un gap directe (ou $(F(R)h\nu)^{1/2}$ pour un gap indirecte) en fonction de l'énergie donne une courbe qui doit présenter une partie linéaire et l'extrapolation de cette portion de la droite pour $F(R) = 0$ donne la valeur du gap optique du matériau [9] (figure 14 (a) et (b))

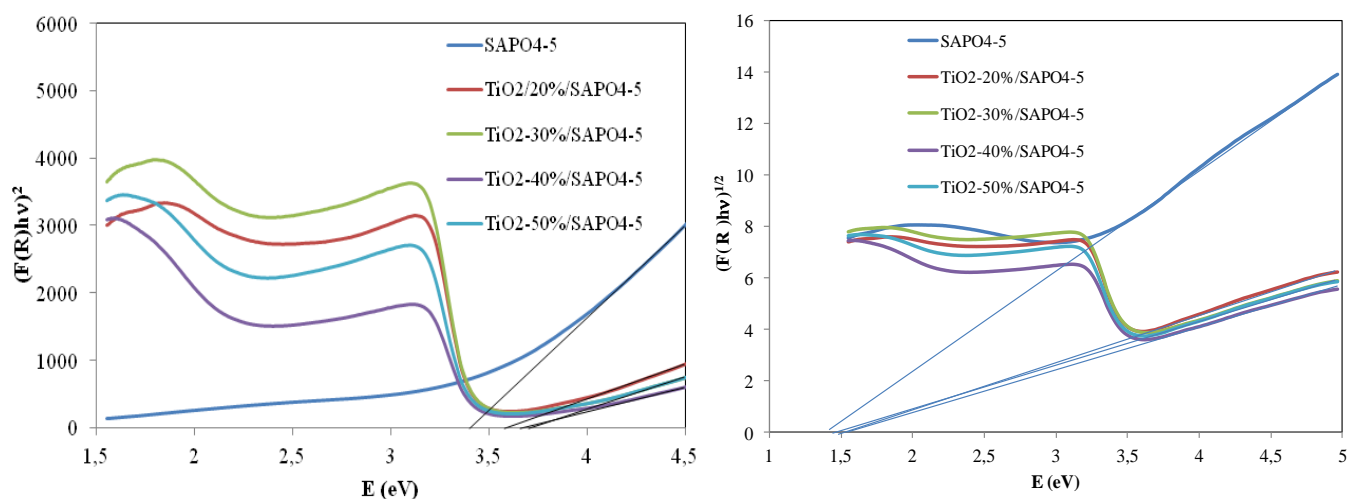


Figure: (a) $(F(R).hv)^2$ en fonction de l'énergie, (b) $(F(R).hv)^{1/2}$ en fonction de l'énergie

Les valeurs du gap obtenus pour nos matériaux à partir des différentes méthodes sont regroupées dans le tableau

Tableau : valeurs du gap optique extraites à partir de différentes méthodes graphiques :

Méthode	Gap optique moyen (eV)				
	SAPO ₄₋₅	TiO ₂ 20%/SAPO ₄₋₅	TiO ₂ 30%/SAPO ₄₋₅	TiO ₂ 40%/SAPO ₄₋₅	TiO ₂ 50%/SAPO ₄₋₅
<i>Méthode 1</i>	3,1079	3,0166	3,0526	2,8996	2,9922
<i>Méthode 2</i>	3,4632	3,3329	3,3329	3,3329	3,3329
<i>Méthode 3</i>	2,0899	2,1913	2,0212	1,9667	1,345
<i>Méthode 4(a)</i>	3,5166	3,594	3,6019	3,606	3,6092
<i>Méthode 4(b)</i>	1,4175	1,4796	1,2671	1,3450	1,4116

Avec la méthode d'extrapolation des courbes d'absorbance (méthode 1), les valeurs du gap évoluent d'une manière aléatoire entre 2,9 et 3,1 eV et le SAPO₄₋₅ présente le gap le plus important.

Pour la deuxième méthode qui considère le gap comme étant le maximum de la dérivée première de la courbe d'absorption, nous notons une diminution de la valeur du gap

après l'imprégnation du SAPO₄₋₅ qui passe de 3,46 à 3,33eV. Cette dernière valeur reste constante quelque soit le taux d'imprégnation.

En appliquant la méthode 3, on remarque que la valeur du gap augmente de 2,08 eV obtenu pour le SAPO₄₋₅ à 2,19 eV pour le TiO₂-20%/SAPO₄₋₅ à partir de ce taux d'imprégnation (20% en TiO₂), le gap diminue d'une manière proportionnelle avec les taux de TiO₂ pour atteindre la valeur de 1,34 eV pour le TiO₂-50%/SAPO₄₋₅.

Si on considère le gap des matériaux préparés comme étant direct et qu'on applique la méthode 4 (a), on remarque que la valeur du gap passe de 3,51 eV pour le SAPO₄₋₅ à 3,61eV pour TiO₂-50%/SAPO₄₋₅ et cette augmentation est proportionnelle avec le taux d'imprégnation.

Si on considère le gap de nos catalyseurs comme indirect et qu'on applique la méthode 4(b) nous notons des valeurs du gap comprises entre 1,26 et 1,47 eV et qui évoluent d'une manière aléatoire.

D'après la littérature, le TiO₂ anatase présente un gap indirect [11] et des valeurs comprises entre 3 et 3,5 eV sont proposées suite à des mesures par réflexion diffuse [9]. Ces variations dépendent de la méthode de préparation du matériau et des traitements qu'il aurait subis (traitement thermique, dopage,...).

Par ailleurs, les largeurs des bandes interdites calculées pour l'oxyde de titane (anatase) varient selon la méthode de calcul et le pseudo-potentiel utilisés. Des valeurs de l'ordre de 1,9 à 2,3 eV sont obtenues avec la méthode de l'approximation du gradient généralisé (GGA) et 1,9 à 2,2 eV sont obtenus par la méthode de l'approximation de la densité locale (LDA) [12].

Dans notre cas le TiO₂ se trouve dans une matrice qui est elle-même semiconductrice (le SAPO₄₋₅) et ses propriétés optiques se trouvent donc changées. Donc aucune conclusion ne peut être tirée des résultats obtenus ce qui nécessite des méthodes supplémentaires pour la détermination du gap.

Les différentes techniques employé dans cette partie du travail nous ont permis d'avoir une idée sur les propriétés structurales, morphologique, texturales et optiques des catalyseurs préparés.

Ces matériaux bien cristallisés, présente une texture intéressantes, des propriétés semiconductrices avec un seuil d'absorption dans l'ultraviolet.

Une valorisation des ces matériaux dans le domaine de la photocatalyse serait donc intéressante et fera l'objet du 4^{ème} chapitre.

Références bibliographiques :

- [1] S.Quick, *ICDD Grant-in-Aid*, (1991)10.
- [2] D. Young, *zeolites* 11 (1991) 277
- [3] J.A.Martens, C. Janssens, P.J. Grobet, H.K. Beyer, P.A. Jacobs, *Stud, Surf, Sci, Catal*, 49A (1989) 215.
- [4] J.K. Burdett, T. Hughbanks, G.J. Miller, J.W. Richardson., J.V. Smith, *J. Am. Chem, Soc*, 109 (1987) 3639
- [5] H. Hentit, thèse de Doctorat, Université de Mostaganem (2008).
- [6] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Lewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux*, Techniques de l'ingénieur, 1050
- [7] Bo-Ya-Hsu, Soofin Cheng, Jin-Ming-Chen. *J.mol.cat A:Chemical* 149 (1999) 7
- [8] B. Charton, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1552
- [9] R. Lopez, R. Gomez, *J Sol-Gel Sci Technol*, 61 (2012) 1.
- [10] B. Benalioua, Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badiss de Mostaganem; (2012).
- [11] A.B. Murphy, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91 (2007) 1326
- [12] H. Perron, Thèse de Doctorat, Université Paris 11 Orsay,(2007).

Chapitre IV :

**Valorisation des matériaux préparés en
photocatalyse**

L'une des applications du dioxyde de titane est son utilisation comme photocatalyseur dans la dégradation de polluants. Dans ce chapitre, nous allons valoriser les catalyseurs préparés en testant leur efficacité dans la réaction de photodégradation d'un colorant.

En photocatalyse, la dégradation d'un polluant suppose la mise en contact adéquate de ces derniers avec le photocatalyseur irradié. Par conséquent, il est judicieux d'avoir une certaine idée sur les différents paramètres qui peuvent influencer sur le déroulement du phénomène qui nous intéresse.

La cinétique de photodégradation a été étudiée en fonction de plusieurs paramètres, tels que, la concentration en colorant, la masse du photocatalyseur et la température. Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à la dégradation du colorant du carmine d'indigo en milieu aqueux par photocatalyse hétérogène.

I. Le Polluant :

Nous avons choisi le carmin d'indigo comme polluant. C'est un colorant bleu (numéro E132) de formule chimique ($C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$) extrait naturel de l'indigotier.

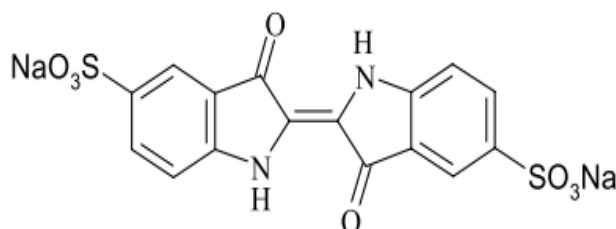


Figure 1 : Structure chimique de carmine d'indigo.

II. Mode opératoire :

II.1 Préparation des solutions :

Les solutions à traiter contiennent le colorant à une concentration de 16 mg/l et le catalyseur à différent taux avec une concentration de 1g/l.

II.2 Dispositif utilisé pour les testes catalytiques :

Le dispositif expérimental utilisé pour les testes catalytiques comprend un aquarium avec des parois miroitées permettant l'obtention d'une meilleure intensité et une meilleure protection des radiations, une source de radiation ultraviolettes (UV) et un agitateur

magnétique qui permet l'homogénéisation de la suspension. La figure 2 illustre le dispositif utilisé.

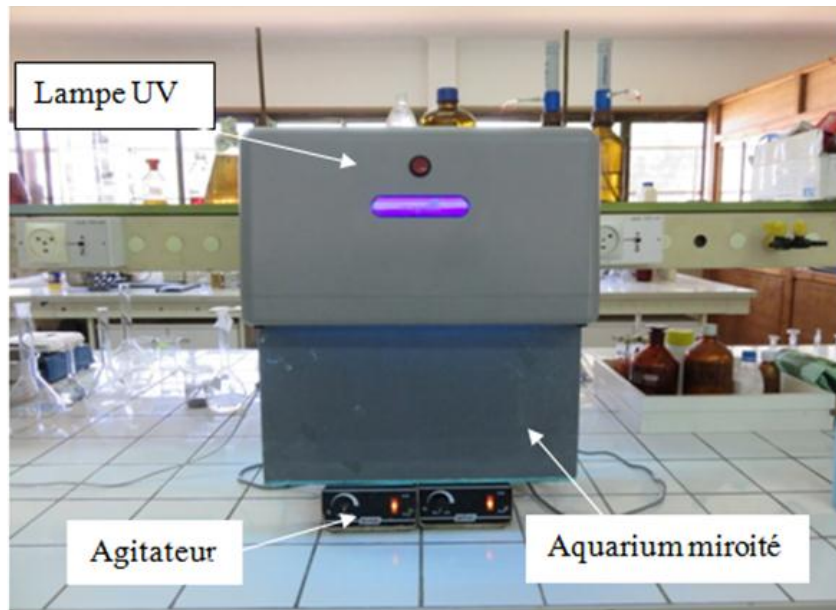


Figure 2 : le dispositif utilisé

II.3 Analyse par spectroscopie UV-visible :

II.3.1 Principe

L'absorption d'énergie lumineuse par une substance obéit à la loi de Beer Lambert
Equation suivante :

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C \quad (1)$$

Avec :

A: Absorbance ou densité optique de la solution (sans unité),

ϵ_{λ} : Coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde ($\text{mol}^{-1}\text{L cm}^{-1}$),

C: Concentration du milieu en substance absorbante (mol L^{-1})

l: Longueur du trajet optique dans le milieu absorbant.

La transmittance et l'absorbance, s'écrivent respectivement sous la forme

$$T = \left(\frac{I}{I_0} \right) = e^{-\epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C} \quad (2)$$

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C \quad (3)$$

Avec:

I_0 : intensité de la lumière traversée

I : intensité de la lumière transmise

A : absorbance.

Le rapport I/I_0 est la transmission

III.3.2 Appareil utilisé :

L'analyse de nos échantillons a été effectuée avec un spectromètre UV-Vis de marque Optizen.



Figure 3 : spectrophotomètre UV-visible utilisé

La spectrométrie UV-Vis permet de suivre la décoloration des solutions grâce aux absorbances qui évoluent en fonction du temps de traitement à la longueur d'onde d'absorption maximale. Sa valeur pour le carmin d'indigo est 608 nm.

III.4 Étapes à suivre pour les tests catalytiques :

200 ml de la solution (colorant + catalyseur) est mise sous agitation pendant 30 min à l'obscurité. Par la suite, la suspension est illuminée avec la source de radiation UV pendant une durée déterminée pendant laquelle des prélèvements à des intervalles bien définis sont effectués. Ces prélèvements sont centrifugés pendant 40 min avec une vitesse de 3000 tours/minute. Les solutions récupérées de ces prélèvements sont analysées par spectrophotométrie UV-Vis.

Des tests préliminaires ont été réalisés en présence du SAPO₄-5 non supporté et ils ont montré que ce dernier n'était pas efficace.

IV. Résultats des testes catalytique

IV.1 Les paramètres influençant la réaction photocatalytique :

IV.1.1 L'effet du taux d'imprégnation du TiO_2 :

La cinétique de la dégradation photocatalytique du carmine indigo est effectuée pour différents taux du dioxyde de titane allant de 20 à 50 %, et ce pour une concentration en colorant de 16 mg/l. Les résultats sont présentés sur la figure 4

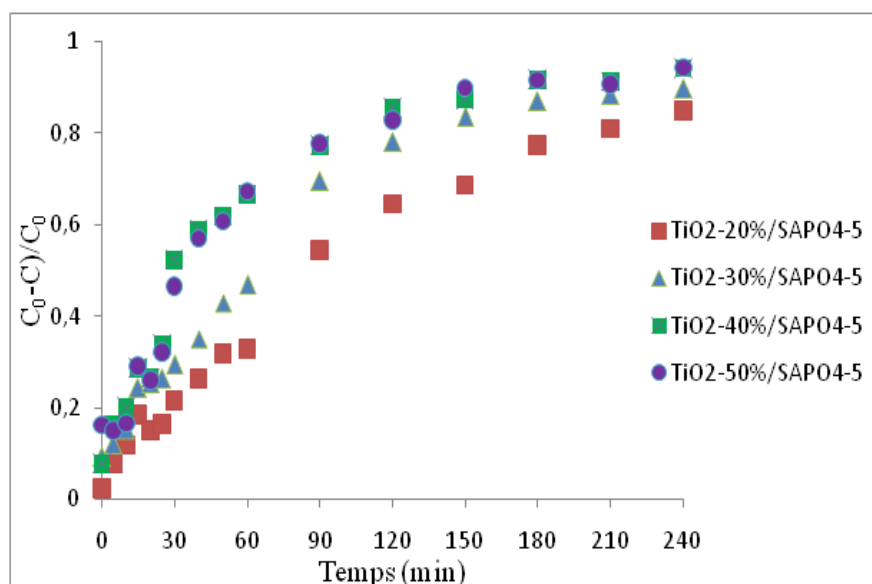


Figure 4 : Cinétiques de dégradation du carmine d'indigo en présence de différents taux d'imprégnation du TiO_2 .

Les courbes obtenues montrent que les catalyseurs TiO_2 -40%/SAPO₄-5 et TiO_2 -50%/SAPO₄-5 présentent l'activité photocatalytique la plus importante pour la dégradation du carmin indigo ensuite vient le TiO_2 -30%/SAPO₄-5 puis le TiO_2 -20% /SAPO₄-5.

En effet, nous remarquons sur le graphique, qu'en présence des catalyseurs à 40% et 50% en TiO_2 , le taux de dégradation du colorant passe de 20% au bout de 30min à 60% au bout de 60 min pour atteindre 90% après 150 min de traitement. En présence des catalyseurs à 20% et 30% en TiO_2 le taux de dégradation atteint après 150 min de traitement n'est que de 60% en présence du catalyseur TiO_2 -20%/SAPO₄-5 et 80% en présence du TiO_2 -30%/SAPO₄-5.

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'exprime par la relation suivant :

$$-\frac{d[\text{colorant}]}{dt} = k \cdot [\text{colorant}]^n \quad (4)$$

n: ordre global de la réaction.

k : constante cinétique de la réaction

t: temps de traitement

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

Si on suppose que la réaction est d'ordre 1, on peut écrire la vitesse de la réaction chimique :

$$\ln \frac{C_0}{C} = kC \quad (5)$$

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

$$\text{Ln} \frac{C_0}{C} = kt \quad (6)$$

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 [1].

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

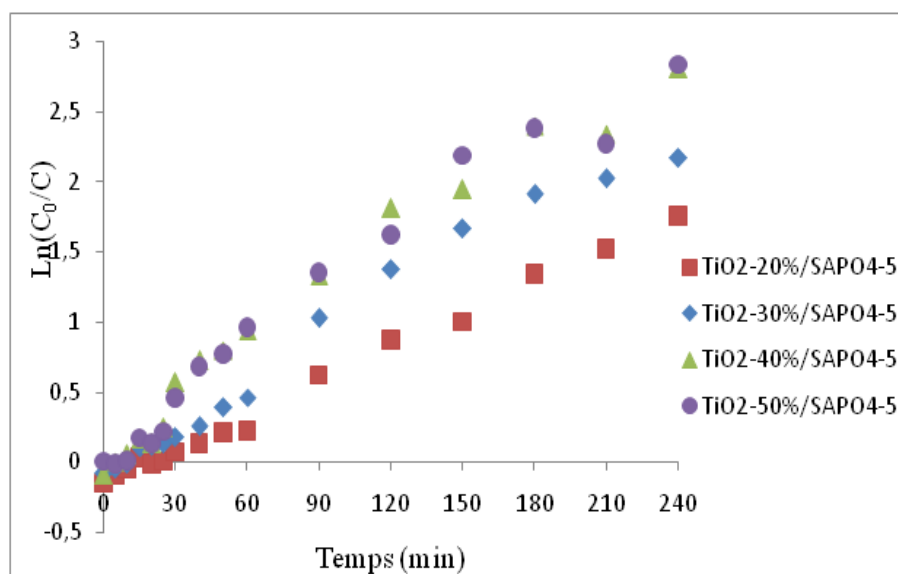


Figure5 : Cinétique de décoloration du carmin d'indigo en fonction du temps.

Chapitre IV : Valorisation des matériaux préparés en photocatalyse

Nous remarquons sur la figure 5 qu'il existe deux parties linéaires dont l'intervalle de temps dépend du type de catalyseur. La linéarisation des graphiques se fera en prenant en compte ces intervalles de temps. Les figures 6 et 7 représentent ces domaines de linéarité.

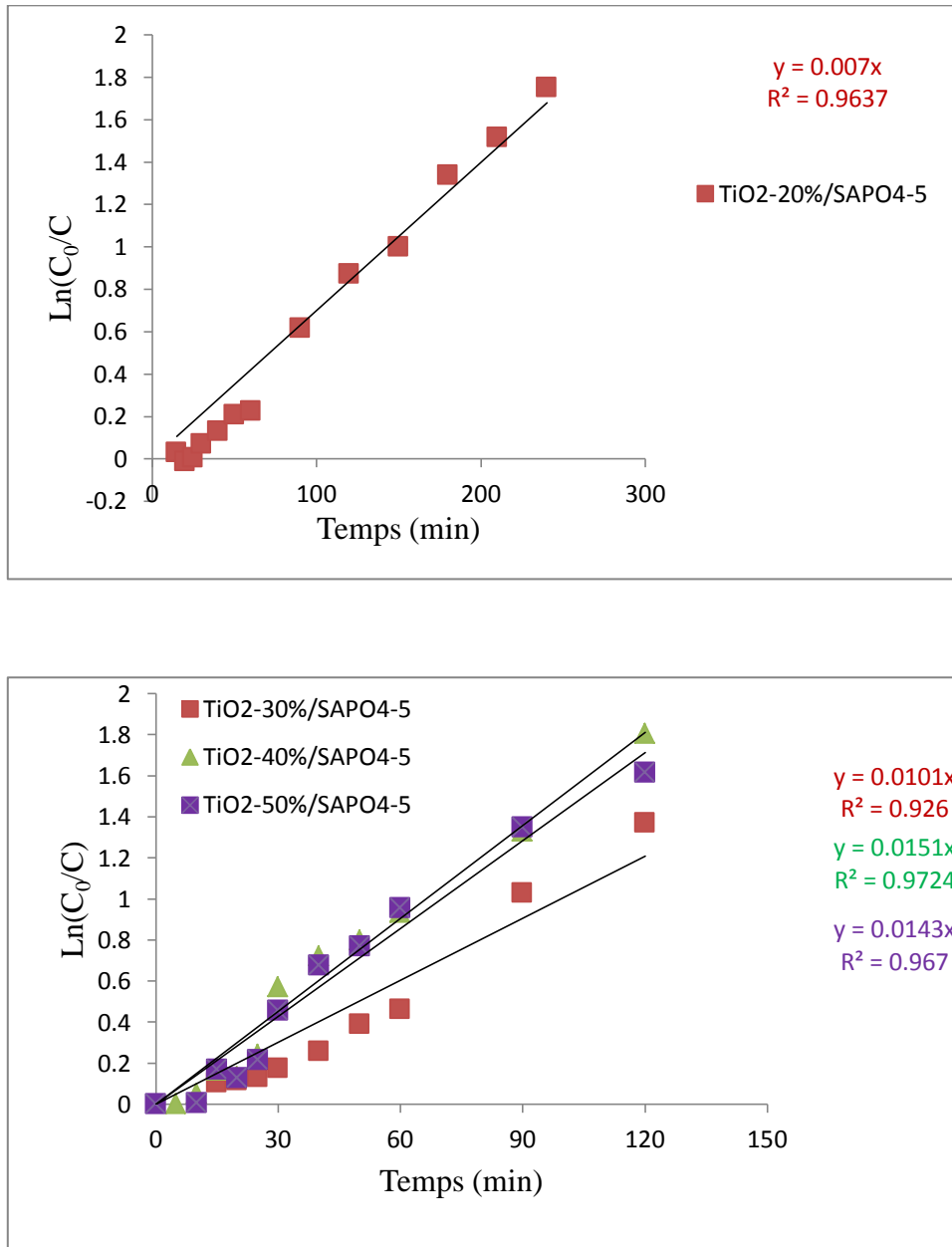


Figure 6 : domaine de linéarité des courbes cinétiques (a) pour 20% et (b) pour 30, 40, 50% de 0 à 120 min.

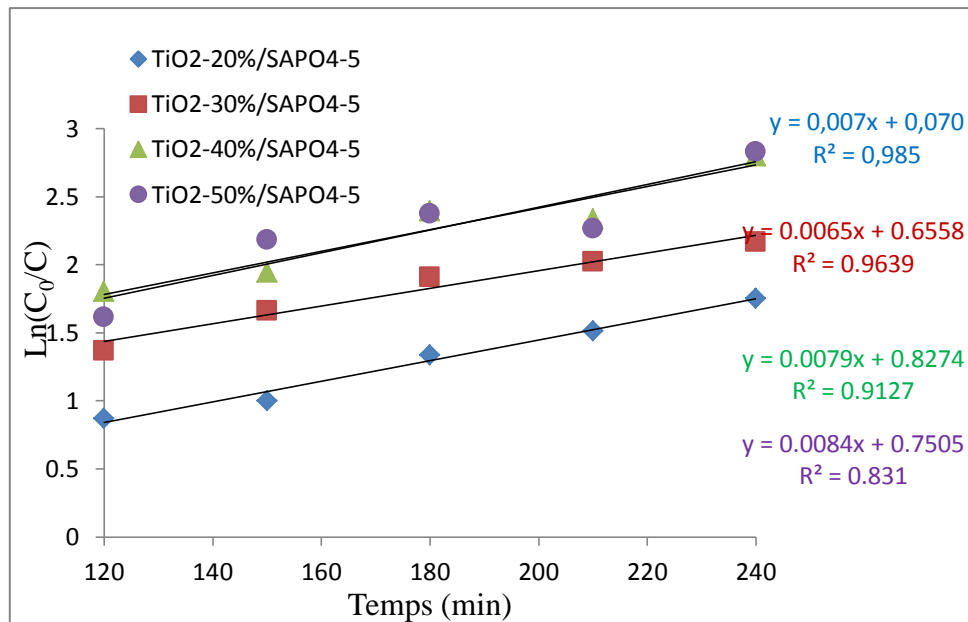


Figure 7 : domaine de linéarité des courbes de la cinétique de 120 à 240 min

Le Tableau 1 regroupe les constantes de vitesse correspondant aux différentes étapes de la réaction de photo dégradation selon le taux d'imprégnation en TiO₂

Tableau 1 : les constantes des vitesses de la décoloration.

Catalyseur		20% TiO ₂ / SAPO ₄₋₅	30% TiO ₂ / SAPO ₄₋₅	40% TiO ₂ / SAPO ₄₋₅	50% TiO ₂ / SAPO ₄₋₅
Constantes de vitesse (min ⁻¹)	k ₁	0,007	0,010	0,015	0,014
	k ₂	0,007	0,006	0,007	0,008

A partir du tableau on remarque que les constantes de vitesse de la première étape sont plus importantes que ceux de la deuxième étape pour les taux d'imprégnation 30, 40, et 50% en TiO₂. Par conséquent on peut décomposer la réaction en deux parties :

- La première partie consiste en la destruction des liaisons simple présentes dans la molécule du carmin d'indigo

- La deuxième partie consiste à dégrader les doubles liaisons qui nécessitent un temps plus important pour être décomposées ce qui implique une diminution de la constante de vitesse.

Ces résultats sont en opposition avec un travail précédent [1] où la cinétique consiste en une étape lente suivie d'une étape rapide proposant la dégradation des cycles aromatiques en premier lieu puis les produits dérivés de cette dégradation. Cela pourrait être dû à la différence de la source d'oxyde de titane et de son mode d'imprégnation.

Pour le catalyseur de 20% d'imprégnation la constante de vitesse reste constante ce qui implique qu'il y a une seule étape dans le processus de dégradation.

IV.1.2 L'effet de la température :

Le suivi de la réaction à différentes températures nous permettra de définir si elle est endothermique ou exothermique. Un tracé d'Arrhenius nous permettra de déterminer l'énergie d'activation de la réaction en présence de nos catalyseurs. Les tests sont menés en présence des deux catalyseurs à 40 et 50% en TiO_2 .

➤ L'énergie d'activation :

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'énergie initiale (figure 8).

La barrière énergétique, entre complexe activé et l'état initial, représente l'énergie d'activation E_a . C'est la barrière de potentiel que doivent franchir les réactifs pour que la réaction ait lieu [2]

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

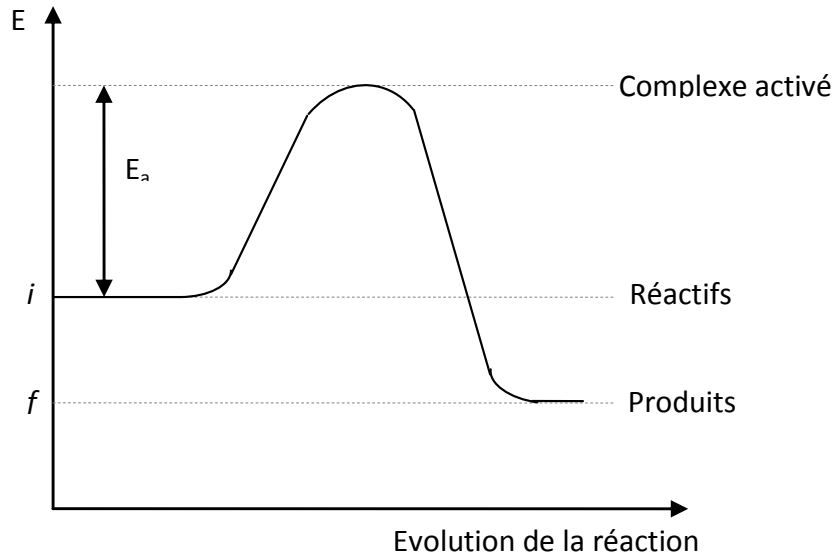


Figure 8 : Variation de l'énergie potentielle du système chimique en cour d'évolution

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

$$K = A e^{-E_a/RT} \quad (8)$$

Expression peut être écrite sous forme

$$\ln k = -E_a/RT + \ln A \quad (9)$$

Où R est la constante des gaz parfaits

T : la température absolue

E_a l'énergie d'activation,

A : Constante pré-exponentielle

La courbe $\ln k = f(1/T)$ est une droite dont la pente est égale à $-E_a/RT$

Pour obtenir la courbe d'Arrhenius nous devons d'abord déterminer les constantes de vitesse k pour différentes températures

➤ Teste catalytique conduits à différentes températures :

Les tests catalytiques sont réalisés pour trois valeurs de la température (30, 40 et 50°C) en présence des catalyseurs TiO₂-40% /SAPO et TiO₂-50% /SAPO. La réaction est réalisée dans un bain thermostaté présenté sur la figure 9.



Figure 09 : Schéma du bain thermostaté

Les cinétiques de la photodégradation du colorant à différentes températures en fonction du temps sont présentées sur la figure 10.

De la figure 10 on remarque qu'une température de 50°C a l'effet le plus efficace sur la cinétique de la réaction par rapport à 30 et 40°C ce qui signifie que la réaction est endothermique.

Les valeurs des constantes de vitesse ont été estimées à partir de ces courbes cinétiques. Le tableau 3 regroupe ces valeurs.

Tableau 2 : les constantes de vitesse associées à chaque solide à différentes valeurs de la température.

Température (°C)		30	40	50
Constante de vitesse (min) ⁻¹	TiO ₂ -40%/SAPO ₄ -5	0,008	0,011	0,014
	TiO ₂ -50% SAPO ₄ -5	0,010	0,012	0,020

Les résultats obtenus montrent que la constante de vitesse augmente de 0,008 à 0,014 min⁻¹ avec des valeurs de la température allant de 30 à 50°C pour le TiO₂ -40% /SAPO₄-5 et de 0,010 à 0,020 pour le catalyseur TiO₂-50% /SAPO. Donc on peut constater que la température a un effet accélérateur du processus.

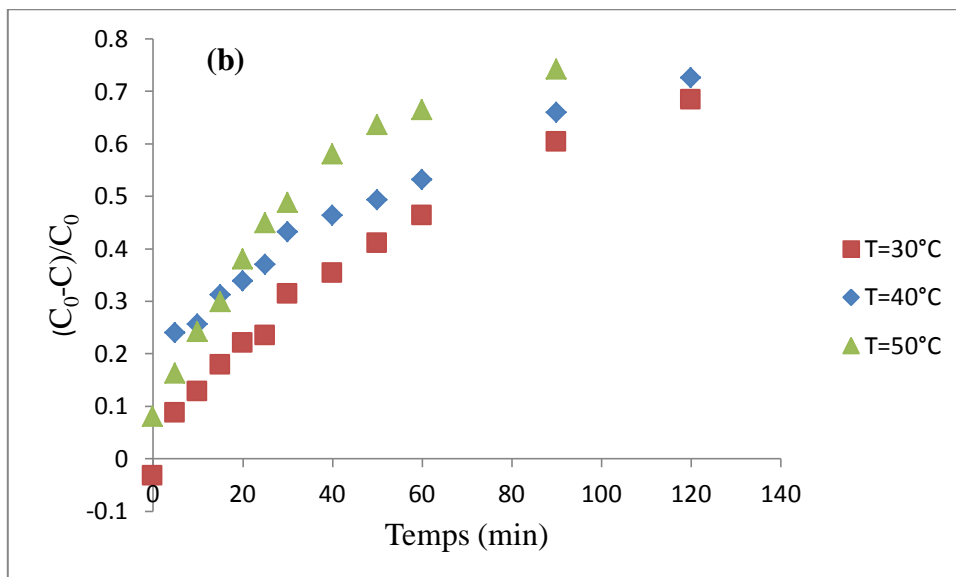
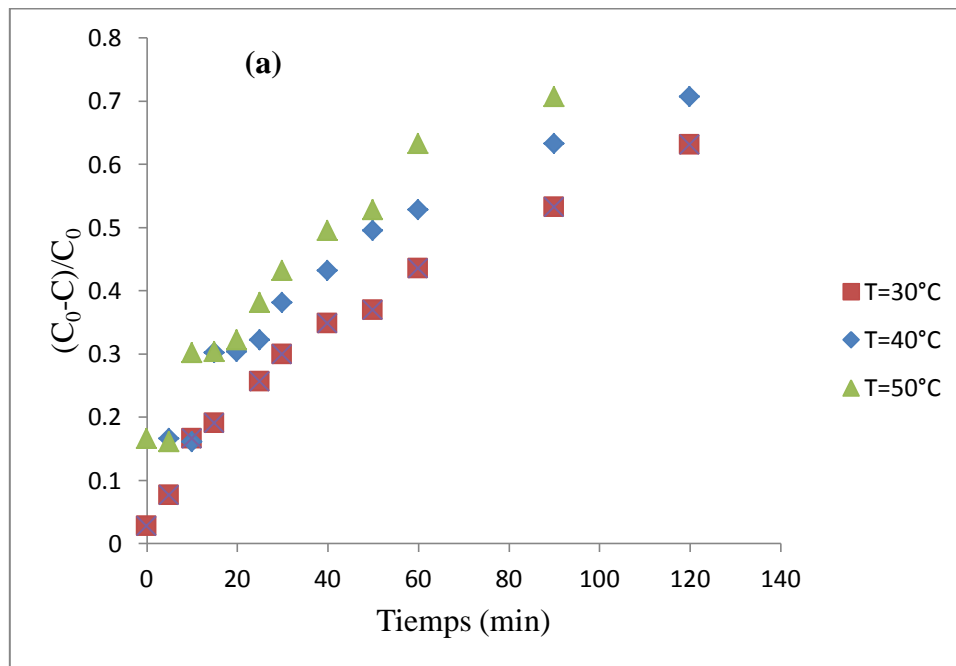


Figure 10 : Cinétique de décoloration(a) pour TiO₂-40%/SAPO₄-5 et (b) pour TiO₂-50%/SAPO

La figure 11 représente la variation de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température

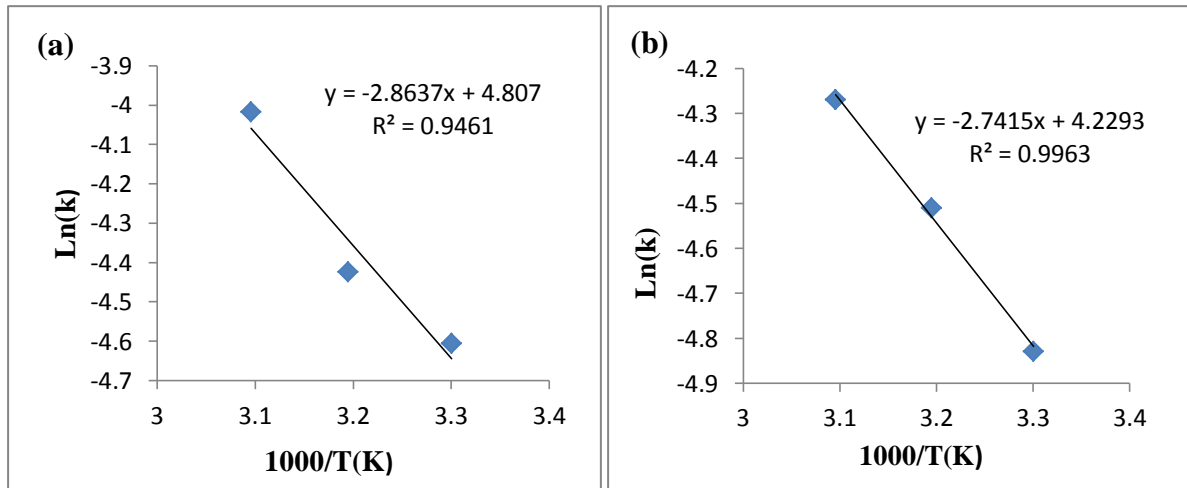


Figure 11 : courbes d'Arrhenius pour les réactions de dégradation

L'énergie d'activation de ces réactions, sont de 22,77 kJ/mole pour 40% le catalyseur à 40% en TiO_2 (a) et 23,76 kJ/mole pour le catalyseur à 50% en TiO_2 (b). À partir de ce résultat, on peut déduire que le catalyseur à TiO_2 -40%/SAPO₄-5 est le plus performant dans cette réaction.

IV.1.3 L'effet de la concentration de carmin d'indigo :

➤ Testes catalytiques

L'étude cinétique de la réaction photocatalytique du colorant en fonction de la concentration du colorant a été réalisée en faisant varier la concentration initiale en carmin indigo de 8 à 20 mg/l. La figure 12 rapporte la cinétique de photodégradation du carmin indigo en fonction du temps d'irradiation en présence du catalyseur 40% TiO_2 /SAPO₄-5.

Les courbes montrent que plus la concentration initiale du colorant est importante plus le temps nécessaire à sa disparition est long.

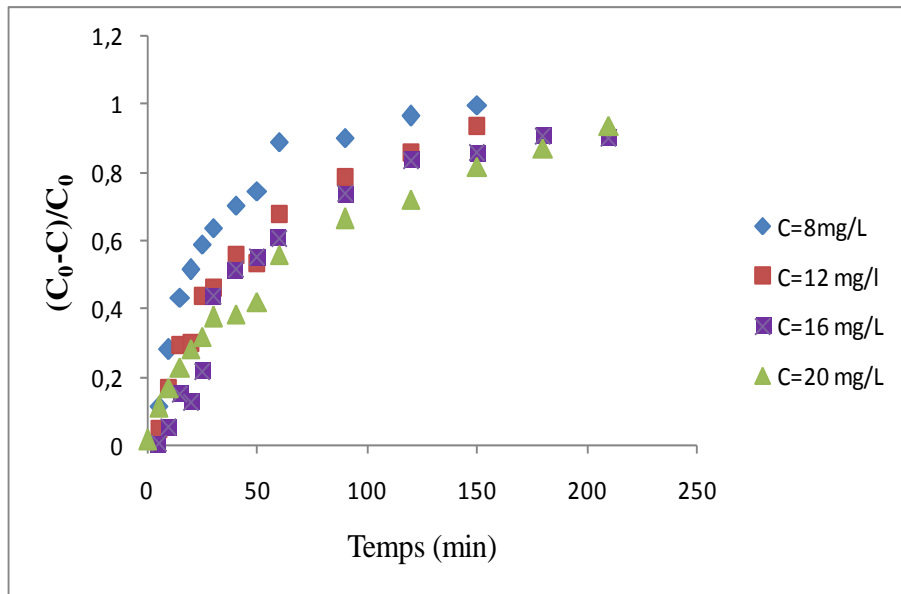


Figure 12 : l'évolution de la dégradation en fonction des concentrations initiale de colorant.

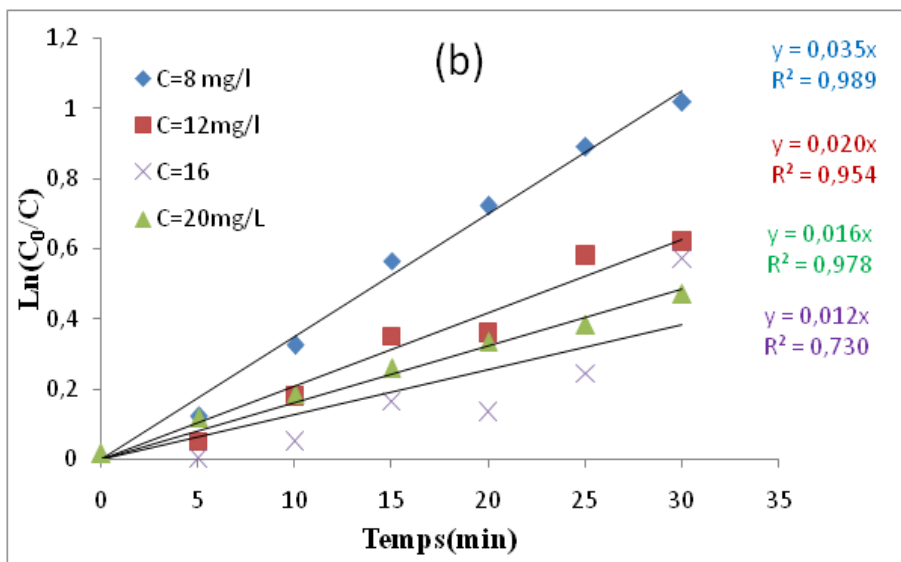


Figure 13 : cinétiques de dégradation à différentes concentrations initiale du colorant.

De la figure 13 on remarque que la solution de concentration 8 mg/l Possède la vitesse de dégradation la plus importante par rapport aux autres concentrations (12, 16, 20 mg/l) donc la vitesse de dégradation est inversement proportionnelle à la concentration initiale en polluant.

À partir de la figure 13 on peut extraire les constantes de vitesse k qui représente la pente. Elles sont regroupées dans le tableau 2

Tableau 2 représente les constantes de vitesse

Les concentrations	8mg/l	12mg/l	16mg/l	20mg/l
La constante de vitesse k	0,035	0,020	0,016	0,012

IV.2 Modélisation de la réaction :

IV.2.1 Introduction

En catalyse hétérogène il existe deux types de mode pour qualifier le phénomène d'adsorption :

➤ **La physisorption** : c'est une interaction entre le réactif et la surface du catalyseur conduisant à la formation de liaisons de faibles énergies de type Van Der Waals. La couche d'adsorption peut être multimoléculaire sans spécification de site d'adsorption.

➤ **La chimisorption** : c'est une interaction chimique avec une énergie de liaison supérieure à 40 kJ/mole sur un site d'adsorption spécifique. Ce mode induit une réaction chimique entre l'espèce en solution et la phase solide et ainsi formation de liaison de type covalent [3].

Il existe plusieurs types d'isothermes d'adsorption, la plus utilisée pour modéliser le phénomène photocatalytique est l'isotherme de type I qui est traité par le model Langmuir-Hinshelwood.

IV.2.2 Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H) :

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood s'est imposé pour décrire la cinétique de la réaction [4]. Ce modèle a donc été très largement utilisé pour décrire les résultats expérimentaux en photocatalyse hétérogène [5]

Les hypothèses du modèle précisent que lorsque la cinétique de dégradation photocatalytique du colorant est en accord avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood, l'adsorption du substrat sur le matériau est considérée comme l'étape déterminante du processus

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont :

- le nombre de sites d'adsorption à la surface du matériau est fixé et que chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule (adsorption monocouche). On néglige de plus l'interaction entre particules adsorbées.

Chapitre IV : Valorisation des matériaux préparés en photocatalyse

- Le nombre de site d'adsorption du catalyseur est constant et ne dépend pas du taux de recouvrement de la surface par l'adsorbat
- Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est également valable lorsque le substrat à dégrader s'adsorbe à la surface du photocatalyseur
- le flux de photon est constant lors de la réaction,
- la vitesse de photodégradation du colorant est proportionnelle au taux de recouvrement du TiO₂ par le colorant [6].

L'expression de la vitesse initiale est donnée par l'équation suivante :

$$r_0 = - \frac{dC_e}{dt} = \frac{k_r k_{L-H} C_e}{1 + k_{L-H} \cdot C_e} \quad (10)$$

Avec:

r_0 : la vitesse initiale de décoloration

C_e : la concentration à l'instant t

k_r : la constante de vitesse de la réaction

k_{L-H} : la constante d'adsorption.

K : Constante de vitesse de dégradation photocatalytique.

K_{LH} : Constante de l'équilibre d'adsorption de substrat sur le dioxyde de titane sous irradiation.

On peut écrire l'équation sous forme linéaire $1/r_0$ en fonction $1/C_e$ [7] et la représenter par la suite (figure 14):

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r k_{L-H}} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{k_r} \quad (11)$$

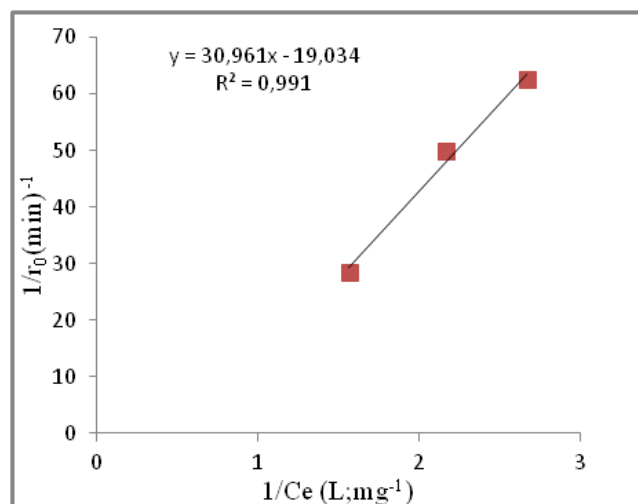


Figure 14 : Variation $1/r_0$ en fonction $1/C_e$

Chapitre IV : Valorisation des matériaux préparés en photocatalyse

A partir de la figure 14 on observe que la variation de $1/r_0$ en fonction de $1/C_e$ est linéaire avec un coefficient de corrélation ($R^2=0,99$) ce qui est en accord avec le model. Ainsi, cette étude nous permet de déduire que la réaction photodégradation du carmin indigo, en présence de l'oxyde de titane supporté sur le SAPO₄₋₅ peut associer deux phénomènes en parallèle : l'adsorption et la photocatalyse. Cependant le modèle proposé par *Ollis (2005)* [6], ainsi que le modèle Direct-Indirect de *Salvador (2007)* [6], qui s'affichent comme étant les modèles susceptibles de remplacer celui de Langmuir-Hinshelwood, pourraient apporter des renseignements supplémentaires à cette étude.

Références bibliographiques

- [1] A. Elaziouti, Thèse de Doctorat, Université des Sciences de la Technologie d'Oran, 2014
- [1] K Forlou, Mémoire de Master, Université Abd El Hamid Ibn Badis de Mostaganem, 2003
- [2] H. Hentit, Thèse de Doctorat, Université Abd El Hamid Ibn Badis de Mostaganem, 2008
- [3] M.E. Zekri, Thèse de Doctorat, Université Université Paris-Sud, 2012.
- [4] Tang. W. Z, An. H-part A. Chemosphere, 31 (1995) 4157
- [5] *Wenhua et al. 2000, Alaton et Balcioglu 2000, Zouaghi et al. 2007)*
- [6] N.H. Salah, Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine, 2006
- [7] H. Hentit, M.R. Ghezzar, M. Womes, J.C. Jumas, A. Addou, M.S. Ouali, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 390 (2014) 37

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le but de ce travail était de préparer des catalyseurs à base de dioxyde de titane (TiO_2) supporté sur un tamis moléculaire microporeux de type silicoaluminophosphate (SAPO_{4-5}), les caractériser et les valoriser.

Le support préparé SAPO_{4-5} a été imprégné par le dioxyde de titane avec des différents taux d'imprégnation 20, 30, 40, 50%.

La caractérisation de ces catalyseurs préparés c'est faite par différentes techniques à savoir, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'adsorption/désorption de l'azote et la spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse (DRS).

L'étude structurale par DRX a montré que les photocatalyseurs préparés présentent deux phases bien distinctes, l'une correspond au support qui est le SAPO_{4-5} (AFI) et la deuxième est la phase anatase du dioxyde de titane TiO_2 . Ces phases présentent une bonne cristallinité et l'imprégnation a un effet sur la position des pics des deux phases traduisant une légère modification des paramètres de maille.

La microscopie électronique à balayage nous a permis de vérifier la bonne cristallinité du SAPO_{4-5} qui paraît hétérogène et montre que lors du processus de cristallisation, la germination l'emporte sur la croissance. Le dépôt du TiO_2 , enveloppant le support, est bien vérifié par cette technique et ne présente aucune influence sur la morphologie du support (SAPO_{4-5}).

L'analyse texturale des matériaux préparés par l'étude de l'adsorption-désorption de l'azote nous a permis de vérifier la texture microporeuse du support et l'imprégnation du TiO_2 mène à l'augmentation de la surface externe et une diminution de la surface spécifique.

L'étude spectroscopique par réflexion diffuse dans le domaine de l'UV-Visible nous a permis de vérifier les propriétés semi-conductrices des catalyseurs. Deux absorptions sont obtenues, l'une dans l'ultraviolet correspondant à des transferts de charges (entre ligands et cations) et la deuxième, dans le domaine du visible, due aux transitions intra-atomiques de type d-d. Différentes méthodes graphiques ont été employées pour la détermination du seuil d'absorption (gap optique) donnant différentes valeurs dont la plupart montre un seuil d'absorption dans le domaine de l'ultraviolet.

Les catalyseurs préparés ($\text{TiO}_2/\text{SAPO}_{4-5}$) ont été valorisés dans la réaction de photodégradation du carmin d'indigo. Les tests catalytiques ont montré que l'activité

catalytique dépend du taux d'imprégnation et que le $\text{TiO}_2\text{-40\%/SAPO}_4\text{-5}$ présente la meilleure activité. Par ailleurs, l'étude de l'effet de la température sur la réaction a montré que cette dernière est endothermique et un tracé d'Arrhenius a donné une valeur de 22,77 kJ/mol.

La conduction de la réaction à différentes concentrations initiales du colorant nous a permis d'appliquer le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood et conclure que deux processus interviennent lors de la réaction et consistent en une adsorption sur le catalyseur puis dégradation activée par ce même catalyseur grâce à ces propriétés semiconductrices.

Ce travail est loin d'arriver à sa fin. En effet, d'autres études doivent être faites pour le compléter. Une synthèse de l'oxyde de titane à partir de l'isopropylates de titane nous permettrait d'enrichir le travail avec une étude comparative entre nos solides et le dioxyde de titane. Par ailleurs, une étude de la régénération des catalyseurs pourrait les valoriser davantage.

L'étude des propriétés optiques des solides n'est qu'à ces débuts. En effet, des caractérisations supplémentaires complétées par des calculs théoriques sont nécessaires.