

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene
Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés
Département Sciences des Matériaux



THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Présenté pour l'obtention du

Grade Docteur

EN : Génie Mécanique

Spécialité : Génie des Surfaces

Par : SEBATI FAROUK

Thème

**ELABORATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX ALPO_{4-n}, SAPO-n
ET MePSO-n ET LEUR APPLICATION DANS LA RECUPERATION DES IONS
TOXIQUES PAR ADSORPTION**

Soutenu publiquement le 22 /03 /2023 devant le jury composé de :

AKLOUCHE Sabiha	Prof à l'USTHB	Présidente
NIBOU Djamel	Prof à l'USTHB	Directeur de thèse
RABEHI Bahia	Prof à l'Université de Boumerdes	Examinatrice
CHEGROUCHE Salah	D.R au CRND / Alger	Examineur
HANINI Salah	Prof à l'Université Yahia Farès Médéa	Examineur
LAKREB Nadia	MCA à l'USTHB	Examinatrice

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de technologie des matériaux de la Faculté Génie Mécanique et Génie des Procédés, sous la direction de Monsieur Djamel NIBOU, Professeur à l'USTHB.

Mes remerciements s'adressent spécialement à mon directeur de thèse, Monsieur. Djamel NIBOU qui, malgré ses activités multiples, était toujours à mon entière disposition par ses précieux conseils, son savoir et son expérience qui m'ont été très bénéfiques. Qu'il trouve ici, l'expression de mon profond respect et grande gratitude pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire de technologie des matériaux.

Je tiens à remercier Madame S. AKLOUCHE Professeur à l'USTHB, pour avoir bien voulu accepter de présider le jury de ma soutenance de thèse.

Mes vifs remerciements vont aussi à Madame B.RABEHI Professeur à l'université de Boumerdes, Monsieur S.CHEGROUCHE Directeur de recherche au CRND et à Monsieur S. HANINI Professeur à université de Médéa et à Madame N. LAKREB Maitre conférence A à l'USTHB, pour avoir bien voulu faire partie du jury.

Je suis reconnaissant envers Madame KHEMAISSIA Siham, Maitre de recherche au (CRND) pour ses remarques et ainsi pour ses conseils avisés.

Je tiens également à remercier Mr M.TATA Maitre conférence classe B à l'USTHB pour son aide et surtout ses conseils.

Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué à la réalisation de cette thèse.

DEDICACES

Je dédie ce travail :

☞ A mes parents : **Mohamed et Khadidja.**

☞ A ma femme

☞ A ma fille et mon fils : **Hafida Assil et Djawad**

☞ A mes chères sœurs : **Aicha et Soumia.**

☞ A mes chers frères : **Hamza et Kamel**

☞ A toute ma famille.

☞ A tous mes amis.

.... et à tous ceux qui me sont chers.

SEBATI FAROUK.

RESUME

Les matériaux microporeux aluminophosphates ($\text{AlPO}_4\text{-11}$), silicoaluminophosphates (SAPO-5 , SAPO-5 et SAPO-40) et les composites métalloaluminophosphates ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AlPO}_4\text{-11}$), métalosilicoaluminophosphates ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-5}$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-31}$) ont été élaborés par procédé hydrothermal et dopage d'oxyde de fer. Leurs performances dans l'adsorption et la réduction des ions chrome VI ont été étudiées. Ils ont été caractérisés par DRX, MEB, EDS, ATD, ATG et FTIR. La nature des unités de coordination des noyaux ^{27}Al , ^{31}P et ^{29}Si a été déterminée par RMN du solide. Les meilleures performances en adsorption (119 et 91 mg/g) ont été obtenues sur les matériaux SAPO-40 et SAPO-5 dues à leurs propriétés de surface et elle est de type Langmuir qui se fait en monocouche et de premier ordre PPO. Le processus d'adsorption a été estimé thermodynamiquement endothermique. Les composites élaborés ont été performants dans la réaction de photo réduction de ces ions (99%) dus aux propriétés de surface (semi-conducteur) de l'oxyde Fe_2O_3 . La réaction de réduction obéit aussi à une cinétique de PPO, dépend de la constante cinétique apparente (k_{app}) et rationalisée par le modèle de Langmuir–Hinshelwood (LH). L'étude thermodynamique a montré que le processus de la photo réduction du chrome (VI) sur le composite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AlPO}_4\text{-11}$ est exothermique. Par contre, il est endothermique sur les composites $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-31}$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-5}$.

Mots clés : Matériaux microporeux, composites, $\text{AlPO}_4\text{-11}$, SAPO-5 , SAPO-5 , SAPO-40 , Fe_2O_3 , semi-conducteur, adsorption, photo réduction.

ABSTRACT

Microporous aluminophosphates ($\text{AlPO}_4\text{-11}$), silicoaluminophosphates (SAPO-5, SAPO-5 and SAPO-40) and composites métalloaluminophosphates ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AlPO}_4\text{-11}$), métallosilicoaluminophosphates ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-5}$ and, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-31}$) were produced by hydrothermal process and iron oxide doping. Their performances in the adsorption and reduction of chromium VI ions have been studied. They were characterised by XRD, SEM, EDS, DTA, DTG and FTIR. Solid NMR determined the nature of coordination units of nuclei ^{27}Al , ^{31}P and ^{29}Si . The best adsorption performances (119 and 91 mg/g) were obtained on the SAPO-40 and SAPO-5 materials due to their surface properties. The adsorption was considered Langmuir type which is made in monolayer, first order PPO and thermodynamically endothermic. The composites developed best performances on photo-reduction (99%) due to surface properties (semiconductor) of Fe_2O_3 . The reduction reaction also obeys kinetics, depends on the apparent rate constant (K_{app}) and is rationalized by the Langmuir-Hinshelwood (HL) model. The thermodynamic study showed that the photo reduction process of chromium VI were spontaneous, exothermic for $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AlPO}_4\text{-11}$ and endothermic for $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-5}$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-31}$ composites.

Keywords: Microporous materials, composites, $\text{AlPO}_4\text{-11}$, SAPO-5, SAPO-5, SAPO-40, Fe_2O_3 , semiconductor, adsorption, photo reduction.

ملخص

تم انجاز في هذه أطروحة الدكتوراه تصنيع مواد مسامية من نوع الومينو فوسفات APO₄-11 وسيليكو الومينو فوسفات SAP-40 SAPO-31 و SAPO-5 بالطريقة الحرار ومائية و من خلالها تم تركيب المواد (Fe₂O₃/SAPO-31 و Fe₂O₃/AlPO₄-11 و Fe₂O₃/SAPO-5) بمزجها مع أكسيد الحديد (Fe₂O₃) الذي له خاصية شبه ناقل لتنشيط هذه الأخيرة.

تم دراسة قدرة هذه المواد في امتصاص وارجاع شوارد الكروم Cr⁶⁺. هذه المواد تم فحصها بتقنية

FTIR ATG ATD EDS MEB DRX; حيث حددت نوعية الروابط للذرات ²⁷Al و ³¹P, ²⁹Si بتقنية الرنين المغناطيسي النووي وسجلت أحسن نسبة لامتصاص شوارد الكروم (Cr⁶⁺) عند المادتين SAPO-5 و SAP-40 والتي قدرة ب 119 (مغ/غ) و 91 (مغ/غ) على التوالي لخصائص سطحيهما, اعتبر هذا الامتصاص احادي الطبقة ومن النوع الأول PPO للنقمير.

الخصائص الحرار ديناميكية لعملية الامتصاص للمادتين SAPO-5 و SAP-40 حددت على انها طاردة للحرارة.

نسبة الإرجاع للمركبات المنشطة (Fe₂O₃/SAPO-31 و Fe₂O₃/AlPO₄-11 و Fe₂O₃/SAPO-5) عن طريق الضوء وصلت الى قيمة 99% وهذا يعود لخصائص سطح أكسيد الحديد (شبه ناقل كهربائي); و اعتبرت حركية تفاعل ارجاع شوارد (Cr⁶⁺) مطابقة لنموذج لنقمير هنشلوود ومن الرتبة الأولى PPO.

بينت الدراسة الحراردينامكية لتفاعل الإرجاع الضوئي لشوارد الكروم (Cr⁶⁺) للمركب Fe₂O₃/AlPO₄-11 انها طاردة للحرارة بينما المركبان (Fe₂O₃/SAPO-31 و Fe₂O₃/SAPO-5) فالتفاعل كان ماص للحرارة.

كلمات المفاتيح: مواد مسامية، SAPO-40, SAPO-5, ALPO₄-11, SAPO-31, شبه ناقل, Fe₂O₃, الامتصاص, الكروم, يحفز, تحفيز ضوئي.

Liste des abréviations

SBU	: Secondary Building Units.
IZA	: International Zéolites Association
FAU	: Zéolite de type faujasite.
UCC	: Union Carbide Corporation.
M^{n+}	: Cation échangeable de valence n.
Z	: Nombre de molécules d'eau.
x+y	: Nombre total de tétraèdres dans la maille élémentaire.
AEL	: Aluminophosphate de type 11 (eleven).
ATO	: Aluminophosphate Thirty-One.
R	: Structurant organique.
x, y, z, w, f, r, h	: Coefficients stœchiométriques.
AlPO-n	: Aluminophosphate de type n.
SAPO	: Silicoaluminophosphate
MeAPO	: Métalloaluminophosphate.
ElAPO-n	: Aluminophosphate de type n (El = B, As, Ga, Ge, Be...).
MeAPSO-n	: Métallosilicoaluminophosphate de type n.
ElAPSO-n	: Silicoaluminophosphate de type n (El = B, As, Ga, Ge, Be...).
BV	: Bande de valence.
B C	: Bande de conduction.
BI	: Bande interdite.
CE	: Contre électrode.
d	: Taille du cristal (m).
E_a	: Energie d'activation intrinsèque. (j/mol).

E_f	: Niveau de fermi.
(e^-, t^+)	: Paire électron, trous.
e^-_{BC}	: Electron dans la bande de conduction.
$h\nu$: Photon de lumière (j).
K_s	: Constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir.
K_r	: Constante de la vitesse de réaction.
K_{app}	: Constante cinétique apparente.
l	: Longueur de pénétration de la lumière(m).
L_D	: Longueur de diffusion(m).
T	: Température (k).
W	: Domaine d'existence du champ électrique.
e^-	: Charge élémentaire
M_{sc}	: Media semi-conductrice.
Q_e	: Capacité d'adsorption. (mg/g)
q	: Charge élémentaire.
r_0	: Vitesse initiale apparente de la réaction de photocatalyse (m/s).
RCS	: Région de charge spatiale.
SC	: Semi-conducteur.
S_{BET}	: Surface spécifique (m^2/g).
t_{BV}^+	: Trous dans la bande de valence.
UV	: Ultraviolet.
V	: Potentiel (V).
V_{fb}	: Potentiel de la bande plate (V).
V_{on}	: Potentiel où se manifeste le photocourant (V).
α	: Coefficient d'adsorption optique
λ	: longueur d'onde (m).

ρ	: Masse volumique de la solution (Kg/m ³).
σ	: Conductivité thermique.
Φ	: Potentiel de pliage des bandes.
μ	: Mobilité électrique (cm ² /V.s).
ΔG^0	: Energie libre Standard (KJ/mol)
ΔH^0	: Enthalpie Standard (KJ/mol)
ΔS^0	: Entropie Standard (J.K ⁻¹ /mol)
C_0	: Concentration initiale du chrome (VI) (mg/l).
C_e	: Concentration finale du chrome (VI) (mg/l).
S/L	: Rapport solide/ liquide (g/ml).
t	: Temps de contact (min).

SOMMAIRE

Résumé

Abstract

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

INTRODUCTION GENERALE..... 1

PARTIE THEORIQUE

Chapitre I : Notions générales sur les Zéolites et matériaux microporeux

I.1. Introduction.....	4
I.2. Structure des zéolites.....	4
I.3. Propriétés des zéolites.....	6
I.3.1. L'échange cationique.....	6
I.3.2. L'adsorption.....	6
I.4. Différents types de zéolites	6
I.4.1 Zéolites de type aluminosilicate.....	6
I.4.2 Zéolites de types aluminophosphates et dérivés.....	7
• Nomenclature.....	8
I.4.2.1. Structure des $AlPO_4-n$ élaborés dans ce travail.....	8
I.5. Synthèse des matériaux microporeux.....	11
I.5.1. Facteurs influents sur la synthèse des zéolites.....	12
• Nature des réactifs et la composition du mélange.....	12

• Nature et le rôle des agents structurants.....	12
• Effet de la température sur la cristallisation des zéolites.....	12
I.5.2. Procédure générale de synthèse.....	13
I.6. Applications.....	14
I.6.1. Applications liées à l'environnement.....	14
• Principales sources d'exposition.....	15
• Toxicité du Chrome.....	16
I.8. généralités sur le procédé d'adsorption des matériaux poreux.....	16
I.8.1 définition générale de l'adsorption.....	16
I.8.2.1 adsorption physique.....	16
I.8.2.2 adsorption chimique.....	16
I.8.3. Les principaux adsorbants et leurs applications.....	17
I.8.4 isothermes d'équilibre d'adsorption.....	18
I.8.4.1 types d'isothermes d'équilibre d'adsorption.....	18
I.8.5. Paramètres influençant l'adsorption.....	20
I.8.5.1 Nature de l'adsorbat	20
I.8.5.2 Nature du solvant.....	20
I.8.5.3 Nature de l'adsorbant.....	21
I.8.5.4 La Concentration	21
I.8.6 Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption.....	21
I.8.6.1 Modèle de Langmuir.....	21
I.8.6.2 Modèle de Freundlich.....	23
I.8.7 Cinétique de l'adsorption dans les zéolites.....	23
I.8.7.1 Le modèle du pseudo premier ordre	23
I.8.7.2 Le modèle du pseudo second ordre	24
I.9 Généralités sur la photo catalyse	24
I.9.1. Modèle cinétique de la photo catalyse.....	27
I.9.2. Notion de photo électrochimie	28
I.9.3. Les sources lumineuses	29
I.9.3.1. Irradiation solaire.....	29
I.9.3.2. Irradiation artificielle.....	30

Chapitre II : Partie Expérimentale

II.1.Synthèses des matériaux microporeux (AlPO₄-n et leurs dérivés)	36
II.1.1.Procédure de synthèse hydrothermale.....	36
II.1.1.1.Obtention du gel.....	37
II.1.1.2.Produits et Réactifs utilisés.....	37
II.1.2.Synthèse de l'AlPO ₄ -11.....	38
II.1.3.Synthèse du SAPO-31.....	40
II.1.4.Synthèse du SAPO-5.....	42
II.1.5.Synthèse du SAPO-40.....	44
II.2.Préparation des matériaux Fe₂O₃/zéolites pour la photocatalyse	46
II.3. Application de l'AlPO ₄ -11 et du SAPO-31 dans l'adsorption des ions Cr ⁶⁺	47
II.3.1. Préparation de la solution du chrome VI.....	47
II.3.2. Méthode d'analyse du chrome par spectroscopie UV-visible.....	47
II.3.2.1 Courbe d'étalonnage du chrome.....	48
II.4. dispositif expérimental utilisé pour la photoréduction du chrome (VI).....	49
II.5. Méthodes de caractérisations utilisées.	50

Chapitre III : Résultats et discussion

III. Caractérisation des matériaux élaborés	52
III.1. Caractérisation par diffraction des rayons X	52
III.1.1. Identification des matériaux AlPO ₄ -11, SAPO-31, Fe ₂ O ₃ /AlPO ₄ -11 et Fe ₂ O ₃ /SAPO-31 et l'oxyde de fer Fe ₂ O ₃	52
III.1.2. Identification des matériaux SAPO-5, Fe ₂ O ₃ /SAPO-5 et l'oxyde de fer Fe ₂ O ₃	54
III.1.3. Identification des matériaux SAPO-40, Fe ₂ O ₃ /SAPO-40 et l'oxyde de fer Fe ₂ O ₃	55
III.2. Caractérisation par Microscopie électronique à balayage	56
III.2.1. Observation de la morphologie et analyse EDS de l'AlPO ₄ -11 et SAPO-31	56
III.2.2. Observation de la morphologie et analyse EDS de SAPO-5 et SAPO-40 et leurs composites à base de Fe ₂ O ₃	57

III.3. Caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN) des matériaux AlPO_4 -11 et SAPO-31.....	62
III.4. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie des matériaux élaborés AlPO_4 -11 et SAPO-31.....	67
III.5. Caractérisation des matériaux élaborés AlPO_4 -11, SAPO-31 et SAPO-5 par spectroscopie infrarouge.....	69
III.6. Répartition granulométrique et surface spécifique des matériaux élaborés.....	72

Chapitre IV : application des matériaux élaborés dans l'adsorption et la photoréduction du chrome (VI)

IV.1. Application des matériaux AlPO_4 -11, SAPO-31, SAPO-5 et SAPO-40 dans l'adsorption des ions Cr^{6+}	77
IV.1.1. Etude paramétrique de l'adsorption de Cr^{+6} sur les matériaux SAPO-5 et SAPO-40.....	79
IV.1.1.1. Effet de la concentration initiale.....	79
IV.1.1.2. Effet du pH sur le taux d'adsorption.....	81
IV.1.1.3. Effet de la masse de l'adsorbant.....	81
IV.1.1.4. Effet de la température.....	82
IV.1.2. Etude des isothermes d'équilibre d'adsorption.....	83
IV.1.3. Application des modèles d'adsorption.....	84
IV.1.3.1 Etude de cinétique d'adsorption.....	88
IV.1.3.2. Cinétique d'adsorption du PPO.....	88
IV.1.3.3. Cinétique d'adsorption du PSO.....	91
IV.1.4. Etude thermodynamique de l'adsorption du chrome VI sur SAPO-40 et SAPO-5	92
IV.2. Application de l' AlPO_4 -11/ Fe_2O_3 , SAPO-31/ Fe_2O_3 et SAPO-5/ Fe_2O_3 dans la réduction des ions Cr^{6+} par réaction de photo catalyse.....	94
IV.2.1. Facteurs influençant la réaction de photo catalyse.....	94
IV.2.1.1. Effet de la masse des matériaux composites MeAPO et MeAPSO	94
IV.2.1.2. Effet de la concentration initiale :	97
IV.2.1.3. Effet du pH	99
IV.1.2.4. Effet de la température	100

IV.1.2.5. Effet de l'acide oxalique.....	102
VI.3. Thermodynamique de la réduction des ions Cr^{6+} par réaction de photo catalyse....	103
VI.4. Etude cinétique de la photo réduction des ions Cr^{6+} sur composites élaborés.....	106
VI.5. Proposition de mécanisme de réduction des ions Cr^{6+}	110
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE	116

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

- Figure .I.1** : Enchaînement de tétraèdres et SBUs constituant la charpente zéolitique (Symbole et nombre de structures contenant ce SBU)
- Figure .I.2** : Familles des $\text{AlPO}_4\text{-n}$ et dérivés
- Figure .I.3** : Vue stéréographique et coupes schématiques des cavités du matériau $\text{AlPO}_4\text{-11}$
- Figure .I.4** : Vue stéréographique et coupes schématiques des cavités du matériau SAPO-31
- Figure .I.5** : Vue stéréographique et coupes schématiques des cavités du matériau selon [001] SAPO-5
- Figure .I.6** : Vue stéréographique et coupes schématiques des cavités du matériau selon [001] et [010] SAPO-40
- Figure .I.7** : Vue stéréographique et coupes schématiques des cavités du matériau selon [001] et [010] SAPO-40
- Figure .I.8** : Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption Classification IUPAC des isothermes d'adsorption
- Figure .I.9** : Schéma du mécanisme de dégradation photo catalytique
- Figure.I.10** : Longueur caractéristiques dans le cristal semi-conducteur
- Figure.I.11** : Domaine de rayonnement

Chapitre II

- Figure. II.1** : (a) Autoclave en acier inoxydable, (b) chemise en téflon, (c) Etuve utilisée pour le chauffage
- Figure .II.2** : Mode de synthèse de l' $\text{AlPO}_4\text{-11}$
- Figure .II.3** : Mode de synthèse du SAPO-31
- Figure .II.4** : Mode de synthèse du SAPO-5
- Figure .II.5** : Mode de synthèse du SAPO-40
- Figure .II.6** : photos des Différents matériaux élaborés
- Figure .II.7** : Spectres d'absorption UV-visible des ions Cr(VI) à différentes concentrations
- Figure .II.8** : Courbe d'étalonnage des cations de chrome (VI)
- Figure .II.9** : Dispositif expérimental utilisé

Chapitre III

- Figure III.1** : Diffractogrammes DRX : (a) et (c) les matériaux $\text{AlPO}_4\text{-11}$ et SAPO-31 synthétisés, (b) et (d) les composites $\text{AlPO}_4\text{-11/Fe}_2\text{O}_3$ et SAPO-31/ Fe_2O_3 et (e) l'oxyde de fer Fe_2O_3 . Les lignes pointillées indiquent les positions 2θ des pics de diffraction de Fe_2O_3 .
- Figure III.2** : Diffractogrammes DRX : (a) les composites SAPO-5/ Fe_2O_3 (b) le matériau SAPO-5 et (c) l'oxyde de fer Fe_2O_3 (e). Les lignes pointillées indiquent les positions 2θ des pics de diffraction de Fe_2O_3 .
- Figure III.3** : Diffractogrammes DRX : (a) les composites SAPO-40/ Fe_2O_3 (b) le matériau SAPO-40 et (c) l'oxyde de fer Fe_2O_3 (e). Les lignes en vert indiquent les positions 2θ des pics de diffraction de Fe_2O_3 .
- Figure III.4** : Micrographies MEB et spectres d'énergie EDS de $\text{AlPO}_4\text{-11}$ (a) et SAPO-31(b)

- Figure III.5** : Micrographies MEB et spectres d'énergie EDS de (a) : Fe₂O₃, (b) : AlPO₄-11/Fe₂O₃ et (c) : SAPO-31/Fe₂O₃
- Figure III.6** : Micrographies MEB et spectres d'énergie EDS des matériaux (a) : SAPO-5 et (b) : Fe₂O₃/SAPO-5
- Figure III.7** : Micrographies MEB et spectres d'énergie EDS des matériaux (a) : SAPO-40 et (b) : Fe₂O₃/SAPO-40
- Figure III.8** : Spectre RMN solide du noyau ³¹P de l'AlPO₄-11 synthétisé.
- Figure III.9** : Spectre RMN solide du noyau ³¹Al des AlPO₄-11 synthétisé.
- Figure III.10** : Spectre RMN solide du noyau ³¹P de SAPO-31 synthétisé.
- Figure III.11** : Spectre RMN solide du noyau ³¹Al de SAPO-31 synthétisé.
- Figure III.12** : Spectre RMN solide du noyau ²⁹Si du SAPO-31 synthétisé
- Figure III.13** : Diagrammes ATG/ATD du matériau élaboré AlPO₄-11.
- Figure III.14** : Diagrammes ATG/ATD du matériau élaboré SAPO-31.
- Figure III.15** : Spectre infrarouge de l'AlPO₄-11
- Figure III.16** : Spectre infrarouge du SAPO-31
- Figure III.17** : Spectre infrarouge du SAPO-5
- Figure III.18** : Répartition granulométrique de la poudre de l'AlPO₄-11
- Figure III.19** : Répartition granulométrique cumulative des particules de la poudre SAPO-31
- Figure. III.20** : Répartition granulométrique de la poudre du SAPO-5

Chapitre IV

- Figure IV.1** : Pourcentage d'adsorption de Cr⁶⁺ en fonction du temps sur les matériaux AlPO₄-11, SAPO-31, SAPO-5 et SAPO-40.
- Figure IV.2** : Quantité de Cr⁶⁺ adsorbée en fonction du temps sur les matériaux AlPO₄-11, SAPO-31, SAPO-5 et SAPO-40.
- Figure IV.3** : Effet de la concentration initiale de la solution chrome (VI) sur (a)SAPO-40 et (b) SAPO-5
- Figure IV.4** : Effet du pH sur l'adsorption des ions Cr⁶⁺ sur les matériaux SAPO-40 et SAPO-5 [C₀ = 50 mg/L, masse adsorbant = 100 mg et T = 20 °C].
- Figure IV.5** : Effet de la masse des adsorbants SAPO-40 et SAPO-5 sur le taux d'adsorption des ions Cr⁶⁺ (C₀ = 50 mg/L ; T = 20 °C et pH = 2)
- Figure IV.6** : Effet de la température sur le taux d'adsorption des ions Cr⁶⁺ sur les matériaux SAPO-40 et SAPO-5 (C₀ = 50 mg/L, pH = 2, masse SAPO-40 = 120 mg et masse SAPO-5 = 80 mg).
- Figure IV.7** : Isothermes d'équilibre de l'adsorption des ions Cr⁶⁺ sur les matériaux SAPO-40 et SAPO-5
- Figure IV.8** : Isothermes de Langmuir de l'adsorption des ions Cr⁶⁺ sur les matériaux (a): SAPO-40 et (b): SAPO-5

- Figure IV.9** : Isothermes de Freundlich de l'adsorption du Cr^{6+} sur les matériaux (a) : SAPO-40 et (b) : SAPO-5
- Figure IV.10** : Coefficients de séparation en fonction de la concentration de chrome VI pour leur adsorption sur les matériaux (a) : SAPO-40 et (b) : SAPO-5
- Figure IV.11** : Courbes cinétiques de PPO de l'adsorption de chrome (VI) sur SAPO-40 à C_0 :50 mg/L et à T : 20°C
- Figure IV.12** : Courbes cinétiques de PPO de l'adsorption de chrome (VI) sur SAPO-5 à C_0 :50 mg/L et à T : 20°C
- Figure IV.13** : Courbes cinétiques de PSO de l'adsorption de chrome (VI) sur SAPO-40 à C_0 : 50 mg/L et à T : 20°C
- Figure IV.14** : Courbes cinétiques de PSO de l'adsorption de chrome (VI) sur SAPO-5 à C_0 : 50 mg/L et à T : 20°C
- Figure IV.15** : Détermination des paramètres thermodynamiques. Cas des matériaux SAPO-40 et SAPO-5
- Figure IV.16** : Influence de la masse des composites sur la photo réduction du chrome VI. (a) : $\text{AlPO}_4\text{-11/Fe}_2\text{O}_3$ (b) : $\text{SAPO-31/Fe}_2\text{O}_3$ et (c) : SAPO-5
- Figure IV.17** : Influence de la concentration initiale sur la photo réduction du chrome (VI) (a) : $\text{AlPO}_4\text{-11/ Fe}_2\text{O}_3$ et (b) : $\text{SAPO-31/ Fe}_2\text{O}_3$ et (c) : $\text{SAPO-5/Fe}_2\text{O}_3$
- Figure IV.18** : Influence du pH sur la photo réduction du chrome (VI) (a) : $\text{AlPO}_4\text{-11/ Fe}_2\text{O}_3$;(b) : $\text{SAPO-31/ Fe}_2\text{O}_3$ et (c) : $\text{SAPO-5/ Fe}_2\text{O}_3$
- Figure IV.19** : Influence de température sur la photo réduction du chrome (VI) (a) : $\text{AlPO}_4\text{-11/ Fe}_2\text{O}_3$ et (b) : $\text{SAPO-31/ Fe}_2\text{O}_3$ (c) : $\text{SAPO-5/ Fe}_2\text{O}_3$
- Figure IV.20** : Réduction du chrome (VI) sans et en présence de l'acide oxalique ($C_0 = 50$ mg/L, composite dose = 100 mg, dose des acides = 20 mg, pH = 2, T = 25°C).
- Figure IV.21** : Variation de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$. Cas de l' $\text{AlPO}_4\text{-11/ Fe}_2\text{O}_3$.
- Figure IV.22** : Variation de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$. Cas de $\text{SAPO-31/ Fe}_2\text{O}_3$.
- Figure IV.23** : Variation de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$. Cas de $\text{SAPO-5/ Fe}_2\text{O}_3$.
- Figure IV.24** : Cinétique de la photoréduction du chrome (VI) sur composite $\text{AlPO}_4\text{-11/ Fe}_2\text{O}_3$ à différentes concentrations
- Figure IV.25** : Cinétique de la photoréduction du chrome (VI) sur composite $\text{SAPO-31/ Fe}_2\text{O}_3$ à différentes concentrations
- Figure IV.26** : Cinétique de la photoréduction du chrome (VI) sur composite $\text{SAPO-5/ Fe}_2\text{O}_3$ à différentes concentrations
- Figure IV.27** : Variation de $1/K_{app}$ en fonction de la concertation initiale C_0 .Cas du composite $\text{AlPO}_4\text{-11/ Fe}_2\text{O}_3$
- Figure IV.28** : Variation de $1/K_{app}$ en fonction de la concertation initiale C_0 .Cas d composite $\text{SAPO-31/ Fe}_2\text{O}_3$.
- Figure IV.29** : Variation de $1/K_{app}$ en fonction de la concertation initiale C_0 .Cas du composite $\text{SAPO-5/ Fe}_2\text{O}_3$.

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

- Tableau 1.1** Principales caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption
- Tableau 1.2** Caractéristique des principaux adsorbants industriels.

Chapitre II

- Tableau II.1** Sources et masses des réactifs utilisées pour la synthèse de L'AlPO₄-11
- Tableau II.2** Sources et masses des réactifs utilisées pour la synthèse du SAPO-31
- Tableau II.3** Sources et masses des réactifs utilisées pour la synthèse du SAPO-5
- Tableau II.4** Sources et masses des réactifs utilisées pour la synthèse du SAPO-40

Chapitre III

- Tableau III.1** Compositions finales et charges/TO₂ des matériaux anhydres élaborés
- Tableau III.2** Caractéristiques des poudres élaborés AlPO₄-11, SAPO-31, SAPO-40

Chapitre IV

- Tableau IV.1** Valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich
- Tableau IV.2** Paramètres de PPO à C₀ :50 mg/L et T : 20°C. Cas du matériau SAPO-40
- Tableau IV.3.** Paramètres de PPO à C₀ :50 mg/L et T : 20°C. Cas du matériau SAPO-5
- Tableau IV.4.** Paramètres de PSO à C₀ :50 mg/L et T : 20°C. Cas du matériau SAPO-40
- Tableau IV.5.** Paramètres de PSO à C₀ :50 mg/L et T : 20°C. Cas du matériau SAPO-5
- Tableau IV.6.** Valeurs de ΔH° , ΔS° et ΔG° pour l'adsorption des ions Cr⁶⁺ sur les matériaux SAPO-40 et SAPO-5

- Tableau IV.7** : Paramètres thermodynamiques ΔS^0 , ΔH^0 et ΔG^0 des matériaux composites $\text{AlPO}_4\text{-11/Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SAPO-31/Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{SAPO-5/Fe}_2\text{O}_3$
- Tableau IV.8.** Paramètres cinétiques de la photo réduction du chrome VI. Cas du composite $\text{AlPO}_4\text{-11/ Fe}_2\text{O}_3$
- Tableau IV.9.** Paramètres cinétiques de la photo réduction du chrome VI. Cas du composite $\text{SAPO-31/ Fe}_2\text{O}_3$
- Tableau IV.10** Paramètres cinétiques de la photo réduction du chrome VI. Cas du composite $\text{SAPO-5/ Fe}_2\text{O}_3$

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux solides microporeux occupent une place privilégiée dans le domaine industriel. Ces derniers furent parmi les premiers solides à être utilisés dans les sciences des matériaux et le génie des procédés. En comparaison avec les matériaux cristallins inorganiques, les matériaux solides microporeux possèdent des propriétés physico-chimiques et mécaniques très intéressantes à savoir :

- Un caractère microporeux avec des dimensions de pores uniformes,
- Une sélectivité de forme qui permet à certaines molécules de gaz ou d'hydrocarbures dont leurs diamètres critiques sont inférieurs ou égales à celui du cristal de diffuser à l'intérieur des pores de celui-ci,
- Des propriétés d'échange d'ions qui permettent de réaliser des réactions d'échange d'ions,
- La possibilité de développer une réactivité de surface qui leur permettent une utilisation dans la catalyse hétérogène, la photo catalyse et récupération des métaux lourds (Pb, Cu, Zn, Cr, etc...),
- Une stabilité thermique élevée.

Les matériaux solides microporeux sont aussi utilisés comme adsorbants dans le traitement des eaux usées et déchets radioactifs. L'exploitation industrielle de ces solides nécessite souvent leur élaboration. Ils sont obtenus par cristallisation hydrothermale de gels à base d'aluminium, de phosphate et ou de silicium et de métaux alcalins actifs à différentes températures et pressions. Il s'agit des hydroxydes alcalins (NaOH), des formes actives d'alumine (Al_2O_3), de silice (SiO_2) et de phosphore (H_3PO_4). Ainsi, une nouvelle classe de matériaux à base d'enchaînement de tétraèdres AlO_4^- , SiO_4 et PO_4^+ ont vu le jour et ayant des structures et propriétés très similaires aux zéolites classiques, ces matériaux sont appelés les aluminophosphates et dérivés.

L'utilisation de ces matériaux poreux dans le domaine de préservation de l'environnement par la réduction de la pollution due aux différentes activités industrielles et agricoles est actuellement nécessaire. Parmi les différentes pollutions, on trouve les métaux lourds et en particulier le chrome hexavalent est à signaler car à très faible dose, il est toxique.

Le chrome trivalent et hexavalent sont des poisons cumulatifs très toxiques. Il entraîne en toxicité aiguë des troubles gastro-intestinaux et une irritation des voies respiratoires (bronchite). Diverses réglementations fixent également les teneurs maximales en chrome dans les rejets industriels, les boues d'épuration et les sols cultivés.

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires, la photocatalyse et l'adsorption qui est un procédé simple et moins coûteux.

L'élaboration de matériaux poreux aluminophosphates (AlPO_4 -11), silicoaluminophosphates (SAPO-31 et SAPO-5), métalloaluminophosphates ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AlPO}_4$ -11) et métalosilicoaluminophosphates ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-31}$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-5}$), la maîtrise des différents paramètres de leur obtention et leur caractérisation par différentes techniques sont les premiers objectifs du présent travail. L'étude des pouvoirs d'adsorption et de réduction des ions chrome (VI) sur ces matériaux élaborés est le second objectif.

Pour exposer les résultats obtenus, cette thèse est articulée comme suit :

Dans la partie consacrée à la théorie (chapitre I), nous avons présenté les travaux suivants :

- Les matériaux solides microporeux de types aluminophosphates et silicoaluminophosphates.
- Le chrome
- Les semi conducteurs
- L'adsorption

- La photo catalyse
- Les différentes techniques d'analyse et de caractérisations

Dans la partie expérimentale (chapitre II), nous avons présenté les méthodes de synthèse et les techniques de caractérisation suivantes :

- Les méthodes d'élaboration des matériaux $\text{AlPO}_4\text{-11}$, SAPO-31 et SAPO-5
- La méthode de préparation de semi conducteur Fe_2O_3
- Les méthodes d'élaboration des matériaux composites $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AlPO}_4\text{-11}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-31}$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-5}$
- Les techniques utilisées : DRX, MEB, FTIR, Analyse par EDS, ATD, ATG, BET et granulométrie laser
- Les protocoles expérimentaux utilisés d'adsorption en batch et de réduction par photo catalyse

La troisième partie (chapitre III et chapitre IV) est consacrée à la présentation et discussion des différents résultats obtenus.

En fin, une conclusion générale permettant de faire la synthèse des principaux résultats obtenus et des perspectives.

Partie Théorique

Chapitre I. Généralités sur les zéolites et les matériaux microporeux

I.1. Introduction

La première synthèse hydrothermale a été réalisée en 1862 par De Sainte Claire Deville. L'étude systématique des propriétés des zéolites naturelles et la synthèse de la première zéolite synthétique (analogue de la mordenite), ont été commencées par R.M. Barrer et ses collaborateurs vers 1930 sous des températures et pressions élevées ($T > 200^{\circ}\text{C}$, $P > 100$ bars) [1-9].

L'utilisation de mélanges réactionnels du type $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ sous des conditions bien déterminées (température, pression et temps de cristallisation), a permis l'obtention d'une grande variété de zéolites synthétiques [10]. L'introduction des molécules organiques (amines, ammoniums quaternaires,...) comme agents structurants fut une étape déterminante dans l'histoire de la préparation de ces matériaux. Cette nouvelle voie a permis d'obtenir des matériaux riches en silicium (augmentation du rapport Si / Al) et thermiquement plus stables que les zéolites naturelles.

Actuellement, toutes les zéolites naturelles (environ une cinquantaine) sont synthétisées et près de 135 architectures zéolitiques différentes sont répertoriées dans l'atlas des zéolites [11].

I.2. Structure des zéolites

Du point de vue structural, les zéolites appartiennent à la famille des tectosilicates [12], caractérisées par une charpente résultant de l'enchaînement tridimensionnel de tétraèdres "TO" mettant en commun des atomes d'oxygène, "T" représente généralement les éléments silicium et aluminium. L'introduction d'aluminium (au degré d'oxydation + III) à la place d'un atome de silicium (+ IV) dans la charpente, induit un défaut de charge qui est compensé par des cations alcalins ou alcalino-terreux (Na, K, Li, Ca). Les zéolites se distinguent alors des autres tectosilicates, comme le feldspath, par la présence de canaux et cavités contenant les cations de composition échangeables ainsi que de l'eau.

Les zéolites sont ainsi des aluminosilicates hydratés de composition :



Où : M : cation échangeable de valence n, Z : nombre de molécules d'eau, x + y : nombre total de tétraèdres dans la maille élémentaire.

Les chaînes de tétraèdres SiO_4^{2-} ou AlO_4^- forment des arrangements caractéristiques (des anneaux, des polyèdres), qui se retrouvent dans plusieurs types de zéolites. La structure est décrite comme un assemblage de briques élémentaires de construction topologique appelées SBU (Secondary Building Units), l'unité primaire étant le tétraèdre TO_4 . Cette classification, proposée par Meier [13], est composée des motifs donnés à la figure I.1. Dans cette représentation, chaque segment symbolise une liaison T–O–T (T = Si, Al), l'atome d'oxygène étant au milieu du segment.

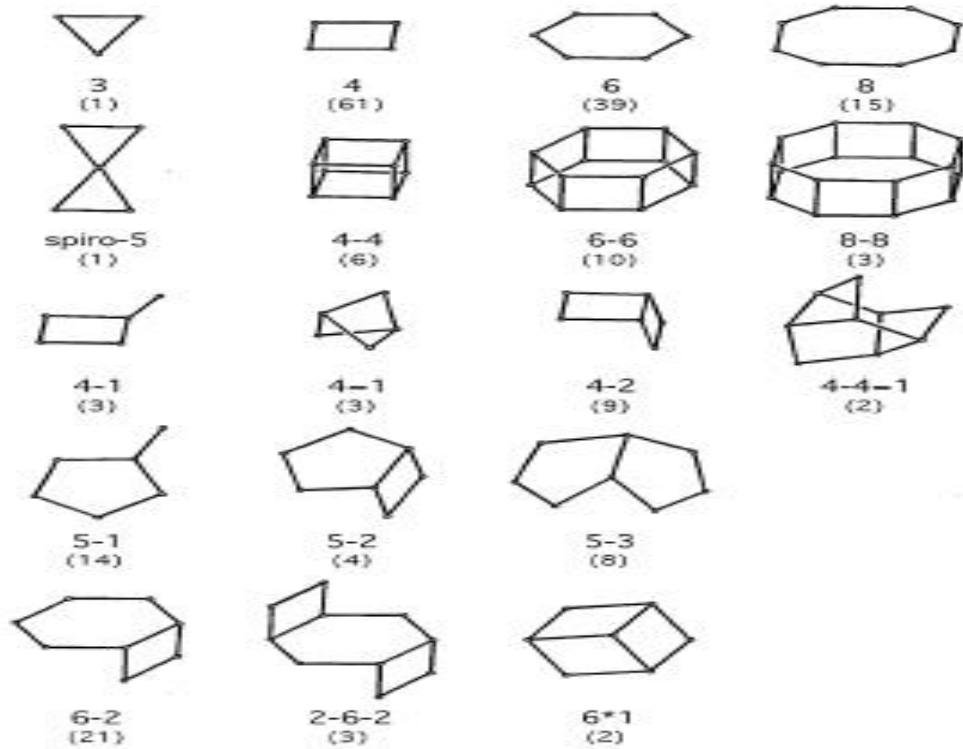


Figure I.1 : Enchaînement de tétraèdre et SBUs constituant la charpente zéolitique (symbole et nombre de structures contenant le SBU) [6]

Grâce à leur structure poreuse les zéolites sont classées en trois catégories :

- zéolites à petits pores ayant un diamètre libre compris entre 3- 4.5 Å ;
- zéolites de taille de pore intermédiaire ayant un diamètre libre compris entre 4.5- 6 Å ;
- zéolites à larges pores dont le diamètre est compris entre 6 – 8 Å.

Pour désigner les structures zéolitiques, la commission de l'Association Internationale des Zéolites (IZA) a défini un code composé de trois lettres majuscules. Par exemple, FAU correspond à la structure faujasite à laquelle les zéolites bien connues X et Y appartiennent.

I.3. Propriétés des zéolites

La composition chimique et la structure particulière des zéolites confèrent à ces matériaux plusieurs propriétés à savoir :

I.3.1. L'échange cationique

La propriété d'échange cationique des zéolites est due à la présence des cations de compensation (Na, K, Li, Ca...), qui peuvent être facilement échangés par d'autres cations de valences différentes présents dans les solutions aqueuses [14]. L'échange dépend de plusieurs facteurs à savoir : la nature du cation échangé, son diamètre et sa valence, la nature de la zéolite, la nature du milieu d'échange cationique, la concentration de la solution d'échange et la température d'échange.

I.3.2. L'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface, elle fait intervenir des interactions dipolaires entre la zéolite et des molécules ayant une taille adéquate pour entrer dans les pores et rester dans les cavités. Cette sélectivité de forme et/ou de taille confère aux zéolites leur utilisation comme tamis moléculaires lors des processus de séparation [15]. L'adsorption par mécanisme de complexation de surface fait intervenir des liaisons chimiques entre les ions en solution et les sites de surface, groupements anioniques (OH), se trouvant à la surface des matériaux [16-17].

I.4. Différents types de matériaux microporeux

Parmi les différents types de matériaux microporeux, on distingue :

- les zéolites de type aluminosilicate et les aluminophosphates et dérivées.

I.4.1. Les zéolites de type aluminosilicate

Les aluminosilicates sont classés selon le rapport molaire Si/Al comme suit [18] :

- zéolites à faible rapport Si/Al (1 à 1.5) telles la faujasite X et la zéolite A ;
- zéolites à moyen rapport Si/Al (2 à 5) telles la faujasite Y et la mordenite ;

- zéolites riches en silicium avec un rapport Si/Al (10 à 100) telle la ZSM-5.

I.4.2 Les aluminophosphates et dérivés

En 1982, les chercheurs d'Union Carbide Corporation (UCC) ont publié les résultats obtenus sur une nouvelle classe de matériaux cristallins microporeux sans silicium [19]. Ces nouveaux tamis moléculaires basés sur l'enchaînement de tétraèdres d' AlO_4^- et PO_4^+ ont des structures et des propriétés très similaires aux zéolites.

Les aluminophosphates sont caractérisées par la présence de tétraèdres de PO_4^+ , dans leur structure qui, associés aux tétraèdres d' AlO_4^- , créent une flexibilité plus importante de la charpente. Plusieurs modèles d'assemblage lors de la synthèse ont été développés sur la base d'observations expérimentales afin de rationaliser la formation de plusieurs structures d' $\text{AlPO}_4\text{-n}$ [20].

L'incorporation d'un certain nombre d'éléments dans ce type de charpente (Fig.I.2), a permis la découverte de nouvelles familles de tamis moléculaires :

- SAPO : silicoaluminophosphate, en 1984 par Lok et al. [21]; - MeAPO : Métalloaluminophosphate, en 1985 par Messina et al ; ainsi que Wilson et al [22-23].

La formule chimique générale des aluminophosphates et dérivés est donnée par :



Où : R : structurant, et x, y, z, w, f, r, h : coefficients stœchiométriques.

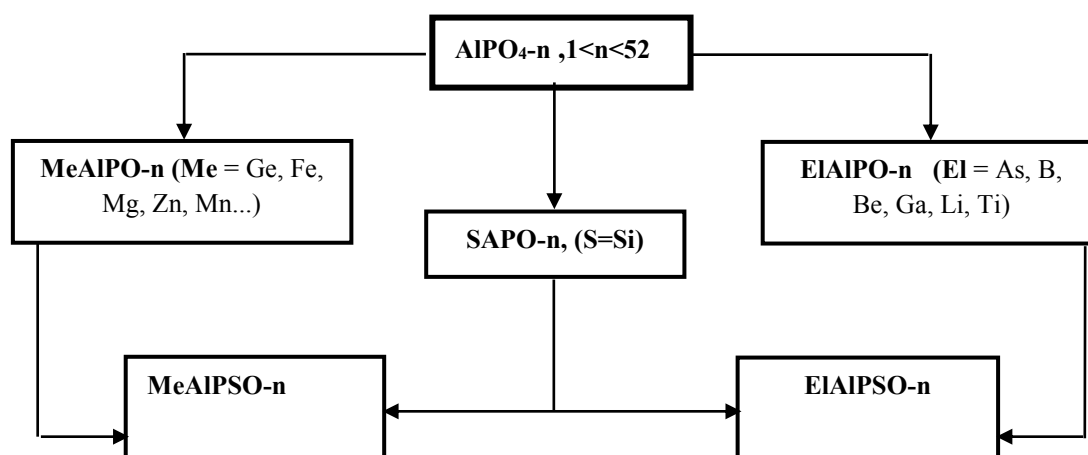


Figure.I.2 : Familles des $\text{AlPO}_4\text{-n}$ et dérivés [24].

Nomenclature : Pour désigner les structures de cette nouvelle famille de matériaux aluminophosphates, la commission de l'Association Internationale des Zéolites (IZA) a aussi défini un code les désignant par le préfixe $AlPO_4$, qui renseigne sur la composition de la phase. L'incorporation d'éléments dans la charpente $AlPO_4$ donne naissance à de nouvelles familles de tamis moléculaires d'où des sigles appropriés ont été introduits pour chacune d'elles (SAPO, MeAPO, MeAPSO, ElAPO, ElAPSO). Le nombre après le préfixe $AlPO_4$ -n, indique le type structural du tamis moléculaire quelle que soit la composition : $AlPO_4$ -5, SAPO-5, CoAPO-5. Tous ces matériaux ont la même structure fondamentale AFI (Aluminophosphate Five) mais différents dans leur composition [23].

I.4.2.1. Structure des $AlPO_4$ -n élaborés dans ce travail :

Les $AlPO_4$ -n sont représentés par un grand nombre de nouvelles structures. Certaines $AlPO_4$ -n ont une topologie des charpentes similaires à celle des zéolites, à savoir : chabazite (34, 44, 47), ériionite (17), gismondite (43), levynite (35), faujasite (37) et sodalite (20) [25]. L'aluminophosphate $AlPO_4$ -11 a une structure orthorhombique et ayant les constantes cristallographiques, $a = 8.3\text{\AA}$, $b = 18.7\text{\AA}$ et $c = 13.4\text{\AA}$. La charpente est constituée par des anneaux à 10 tétraèdres formant des cavités de $6,5\text{\AA}$ (Fig.I.3). Ce type de structure se retrouve dans l' $AlPO_4$ -11 et ses dérivés tels que SAPO-11, MeAPO-11.

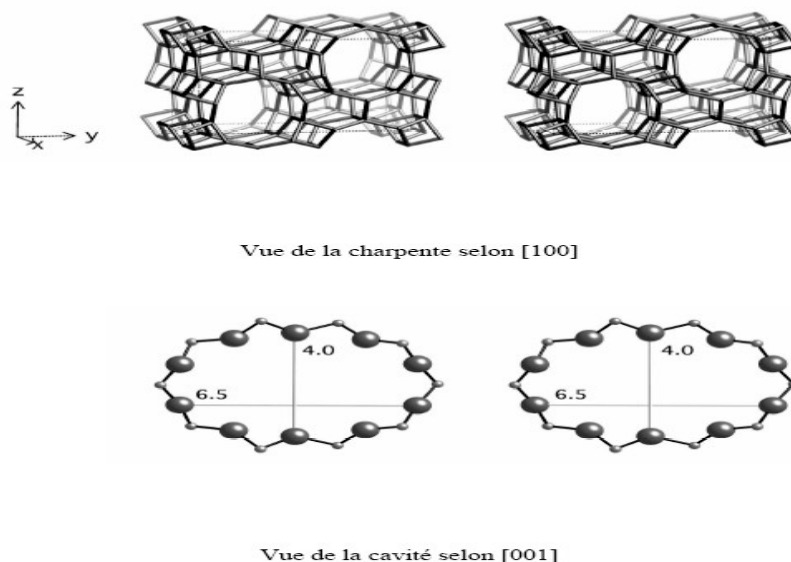
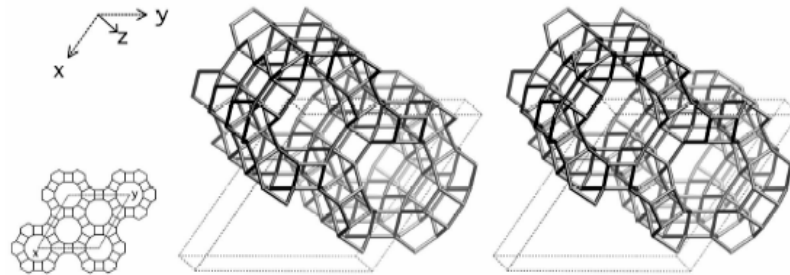
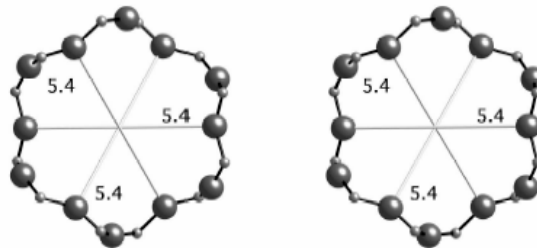


Figure I.3 : Vue stéréographique et coupes schématiques des cavités du matériau $AlPO_4$ -11 selon [100] et [001] [11]

La structure du SAPO-31 est rhomboédrique, de symétrie hexagonale et ayant les constantes cristallographiques $a = 20,8\text{\AA}$ et $c = 5,0\text{\AA}$. La charpente de ce matériau est constituée par des anneaux à 4 ou 6 membres liés entre eux, formant des cavités de $5,4\text{\AA}$ (Fig.I.4). Ce type de structure se retrouve dans l'AlPO₄-31.



Vue de la charpente selon [001]



Vue de la cavité selon [001]

Figure .I.4 : Vue stéréographique et coupes schématiques des cavités du matériau SAPO-31 selon [001] [11]

La structure du SAPO-5 est hexagonale et ayant les constantes cristallographiques $a = 13,8\text{\AA}$ et $c = 8,6\text{\AA}$. La charpente de ce matériau est constituée par des anneaux à 4 ou 6 membres liés entre eux, formant des cavités de $5,4\text{\AA}$ (Fig.I.5). Ce type de structure se retrouve dans MeAPO-5, avec $\text{Me} = \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Mo}, \text{V/Mo}, \text{Zr}$.

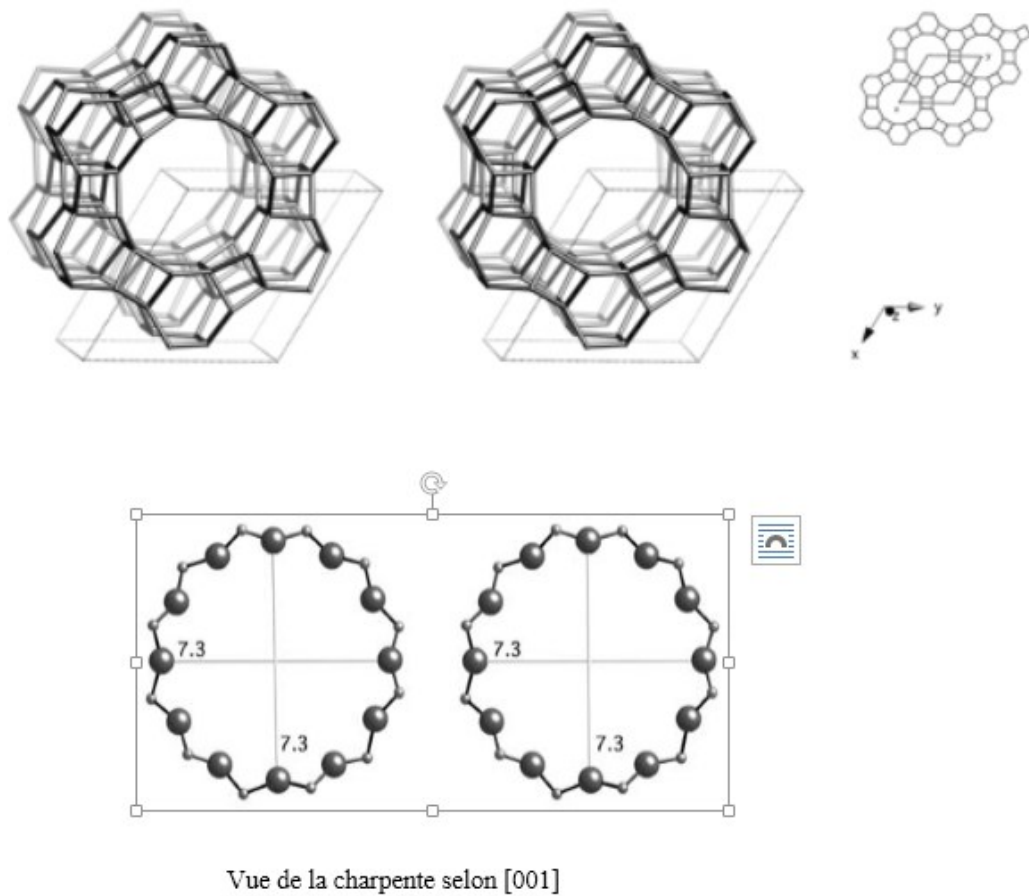


Figure I.5 : Vue stéréographique et coupes schématiques des cavités du matériau SAPO-5 selon [001] [11]

La structure du SAPO-40 est orthorhombique et ayant les constantes cristallographiques $a = 21,944 \text{ \AA}$, $b = 13,691 \text{ \AA}$ et $c = 14,249 \text{ \AA}$. La charpente de ce matériau est constituée par des anneaux à 8 ou 12 membres liés entre eux, formant des cavités de $6,7 \text{ \AA}$ et $6,9 \text{ \AA}$ selon [001] et $3,7 \text{ \AA}$ selon [010] (Fig.I.6). Ce type de structure se retrouve aussi dans MeAPO-40, avec $M = \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Mo}, \text{V/Mo}, \text{Zr}$.

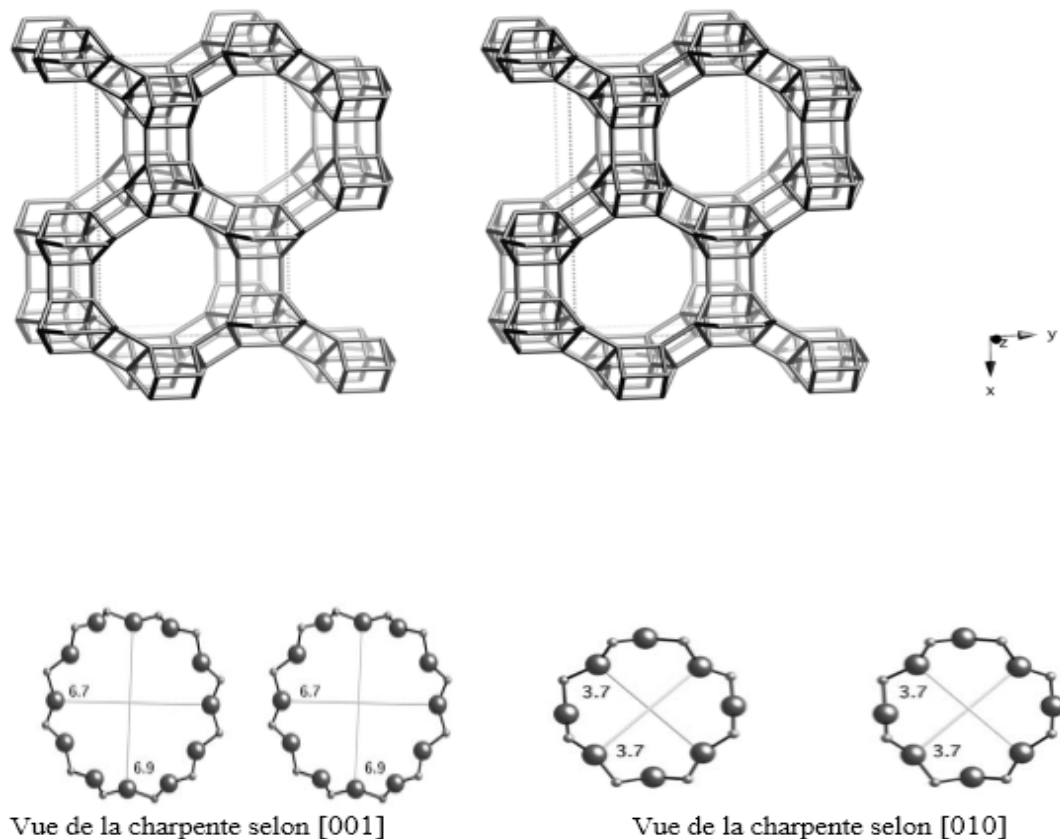


Figure I.6 : Vue stéréographique et coupes schématiques des cavités du matériau SAPO-40 selon [001] et [010]. [11]

I.5. Synthèse des matériaux microporeux

Les matériaux microporeux synthétiques sont principalement obtenus par le traitement hydrothermal d'un mélange réactionnel, à des pH basiques ou acides respectivement en présence de l'ion OH^- ou F^- comme minéralisateur à des températures comprises entre 60 et 200 °C. Ce mélange réactionnel appelé "Gel" contient une source de silice, une source d'alumine (dans le cas des zéolites aluminosiliciques), une source de phosphore (dans le cas des aluminophosphates et dérivées), l'agent minéralisateur (OH^- ou F^-) et des cations de métaux alcalins ou alcalino-terreux. Dans la majorité des cas, la synthèse des matériaux microporeux nécessite aussi la présence de structurants organiques (sels d'amines quaternaires, amines, alcools, etc...). Des synthèses en milieux non aqueux [26] où l'utilisation d'un chauffage micro-onde [27-32] ont également été rapportées dans la littérature.

I.5.1 Facteurs influents sur la synthèse des zéolithes

La synthèse des matériaux microporeux est influencée par de nombreux facteurs dont les plus importants sont :

- la nature des réactifs et la composition du mélange, le pH (le rôle du minéralisateur), le type de structurant utilisé, le mûrissement, l'ajout de germes,
- la température,
- l'agitation,
- la durée de synthèse.

- **Nature des réactifs et la composition du mélange**

Le type de sources de silice, d'aluminium et de phosphore est très important dans la synthèse des matériaux microporeux. Ainsi une source de silice très polymérisée va mettre plus de temps pour se "solubiliser", mais les cristaux de matériaux microporeux seront généralement plus grands que ceux obtenus avec une source de silice plus réactive. Cette dernière conduit à la formation de nombreux nucléides et donc à des cristaux plus petits [33-35].

- **Nature et rôle des agents structurants**

Quelquefois, il est souvent indispensable de faire recours à l'utilisation d'un agent structurant pour accéder à une forme cristalline difficile à obtenir. Les agents structurants sont dans la plupart des cas des substances organiques de types alcools, cétones, halogénoalcanes, amines, sels d'ammonium quaternaires ou autres. Des molécules d'amines primaires secondaires et tertiaires sont utilisées dans la synthèse d'un grand nombre de matériaux microporeux.

- **Effet de la température sur la cristallisation des zéolites**

La température influe de différentes façons sur la synthèse des matériaux microporeux, elle peut contrôler la vitesse de cristallisation, mais aussi le type de matériaux microporeux formé. Généralement des températures de synthèse élevées conduisent à la formation de phases denses.

I.5.2. Procédure générale de synthèse

Le schéma de principe général de préparation d'un matériau microporeux quelconque est présenté dans la Figure I.7.

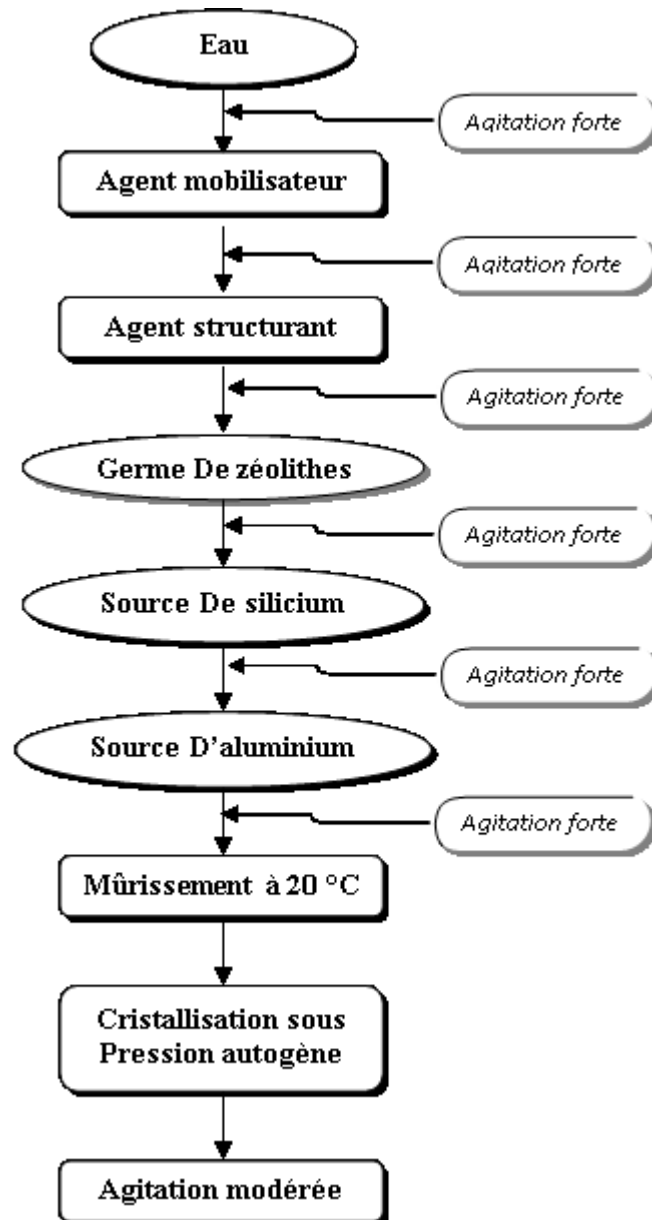


Figure .I.7 : Schéma de principe pour la synthèse des matériaux microporeux

I.6.Applications

Grâce à leurs propriétés d'adsorption, d'échange cationique et leur pouvoir catalytique, les matériaux microporeux trouvent plusieurs domaines d'application, à savoir :

- l'environnement ;
- la catalyse ;
- la médecine ;
- l'agriculture ;
- le bâtiment.

I.6.1. Applications liées à l'environnement

Les zéolites sont des matériaux très utilisés dans la protection de l'environnement et leur utilisation ne cesse d'augmenter, cela est dû à leurs capacités d'échange cationique élevées ainsi qu'à leurs propriétés d'adsorption (sélectivité dimensionnelle, hydrophobicité et capacité d'adsorption).

Dans le traitement des eaux, à titre d'exemple, la zéolite A et la faujasite X sont utilisées dans l'adoucissement de l'eau (fixation de calcium et de magnésium) [36]. Les zéolites naturelles telles la mordenite, la clinoptilolite, l'erionite et la chabazite, sont utilisées dans le traitement des eaux résiduaires [37].

D'autres zéolites à base de métaux (Fe-clinoptilolite, Fe-NaY..) sont appliquées pour l'élimination des cations métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) [38-39].

Dans l'adsorption, la purification et la séparation des gaz, à titre d'exemple, les faujasites X et Y sont utilisées dans l'adsorption du CO_2 [40-41]; la Linde type A dans l'adsorption des CO, NO [42,43]; les pentasilis métalliques (CuZSM-5, CoZSM-5, GaZSM-5), la faujasite Y et BaNaY dans la réduction des oxydes d'azote (NOx). D'autre part, les membranes zéolitiques sont largement utilisées dans la purification de l'hydrogène (SAPO-34) [44] et la séparation des gaz (P/NaX et Pd-A) [45-46].

Plusieurs travaux de recherche ont montré que les zéolites (zéolite A, clinoptilolite, faujasites, erionite), peuvent fixer l'ion uranyle et piéger des ions radioactifs (Cs^+ , Cr^+), d'où leur utilisation pour la décontamination et le traitement des effluents radioactifs [47-48]. En 1986 près de $1.5 \cdot 10^6$ tonnes des zéolites ont été utilisées afin de fixer le ^{137}Cs et ^{90}Sr , suite à l'accident de Tchernobyl. Lors de l'incident de Three miles Island, $2.271 \cdot 10^6$ litre de zéolites ont été utilisés pour traiter l'eau contaminée. De plus, après l'accident de l'atoll de Bikini, des sols contaminés par le ^{137}Cs ont été traités par des zéolites riches en potassium [49].

Les avantages de l'utilisation des zéolites naturelles pour le traitement des eaux de rejets

nucléaires, sont liées à leur résistance à la dégradation en présence de radiation et à leur faible solubilité, d'où leur application pour le stockage des radionucléides [50].

I.7. Généralités sur le chrome

Le chrome est un métal lourd à l'éclat argenté, son poids moléculaire est de 52 g/mol. La plupart de ses composés sont des solides à la température ambiante, placé dans le groupe VI a du tableau périodique, de numéro atomique 24, de configuration électronique et paramagnétique de la première série des métaux de transition. Le chrome est utilisé dans la composition d'aciers inoxydables, d'aciers spéciaux et d'alliage .il améliore la dureté des métaux et leur résistance à la corrosion. Le traitement du minerai permet l'obtention des produits à partir desquels sera élaboré le chrome métal soit par électrolyse ou soit par aluminothermie [51].

I.7.1. Principales sources d'exposition

Les principales sources d'émission de chrome sont : l'industrie chimique, la combustion de gaz naturel, d'huile et de charbon. Le transport par le vent des poussières de route, les usines de production de ciment, les industries utilisant le chrome ou des composés du chrome constitue d'autres sources d'émission atmosphérique [52].

Dans l'air, les composés de chrome sont présents sous forme de fines particules portées sur les aérosols qui se déposent progressivement sur les sols et les surfaces aquatiques. Les précipitations de pluie et de neige favorisent le processus de dépôt et l'entraînement dans les eaux de ruissellement [52]

Les eaux provenant des installations de chromage peuvent contenir du chrome (VI).

Le tonnage du cuir, l'industrie textile, la fabrication des teintures et pigments peuvent également libérer du chrome III et du chrome VI dans les cours d'eau.

La majeure partie du chrome présent dans les sols ne se dissout pas facilement dans l'eau. La faible fraction soluble se propage en profondeur vers les eaux souterraines [52].

I.7.2. Toxicité du Chrome

Le chrome métal est médiocrement absorbé par le transit intestinal. Une absorption de composés de chrome en quantité relativement importante peut engendrer des étourdissements, de grandes soifs, des douleurs abdominales des vomissements, etc.

Le chrome (VI) est dangereux pour la santé, principalement pour les personnes travaillant dans l'industrie de l'acier et du textile. Les personnes qui fument du tabac ont aussi un risque plus important au chrome.

I.8. Généralités sur le procédé d'adsorption des matériaux poreux

Ce paragraphe illustre les aspects théoriques généraux du procédé d'adsorption et se focalise sur les aspects particuliers de l'adsorption en phase aqueuse.

I.8.1 Définition générale de l'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules à l'état gaz ou liquide (appelées adsorbats) se fixent à la surface ou l'interface d'un matériau solide (appelé adsorbant). Les sites où se s'adsorbent ces molécules sont appelés sites actifs. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant [53-54].

I.8.2.1 Adsorption physique.

L'adsorption physique met en jeu des interactions faibles telles que les forces de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ce qui est considéré comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion [56-57].

I.8.2.2 Adsorption chimique

L'adsorption chimique implique la formation d'une liaison chimique qui résulte du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [58]. Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse

d'adsorption est lente et la désorption difficile. L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement mono moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires [56-57].

Selon la valeur et la nature de l'énergie de liaison adsorbant/adsorbât on distingue l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Les critères qui permettent de différencier ces deux modes d'adsorption sont rassemblés dans le Tableau I.1 [55].

Tableau I.1. Principales caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption [55].

Propriété	Adsorption chimique	Adsorption physique
<i>Liaison</i>	Liaisons fortes, Chimique ionique, covalente	Liaisons faibles, Physique Van Der Waals
<i>Caractère de la surface</i>	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vue énergétique	Plus ou moins homogène
<i>Chaleur d'adsorption</i>	Ne dépasse pas 50 kJ/mol	De 100 à 1000 kJ/mol
<i>Vitesse d'adsorption</i>	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il y a diffusion dans des micropores
<i>Désorption</i>	Difficile	Facile
<i>Réversibilité du phénomène</i>	Limitée	Très marquée
<i>Température du processus</i>	Plus élevée	Relativement basse
<i>Formation de couche</i>	Monocouche	Monocouche ou multicouche possible
<i>Influence de l'élévation de la température</i>	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température
<i>Energie d'activation</i>	Activation nécessaire	Adsorption rapide sans activation

I.8.3. Les principaux adsorbants et leurs applications

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices et les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le **Tableau I.2.**

Tableau I.2 Caractéristique des principaux adsorbants industriels [55].

Adsorbant	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Tailles des pores (nm)	Porosité interne
Charbons actifs	400 à 2000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8
Zéolites	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0 0	0,4 à 0,5
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement [40-47]. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant.

I.8.4. Isothermes d'équilibre d'adsorption

Quand un adsorbant et un adsorbat sont mis ensemble, un équilibre thermodynamique se crée entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules en phase fluide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe spécifique de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide. L'allure de cette courbe permet de renseigner sur les mécanismes possibles qui peuvent avoir lieu à savoir, adsorption en monocouche ou multicouche et interactions entre molécules adsorbées [59]. Plusieurs modèles ont été développés afin de représenter ces isothermes d'équilibre d'adsorption.

I.8.4.1 Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption

La Figure I.8 montre les huit types d'isothermes que distingue la classification de l'IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) :

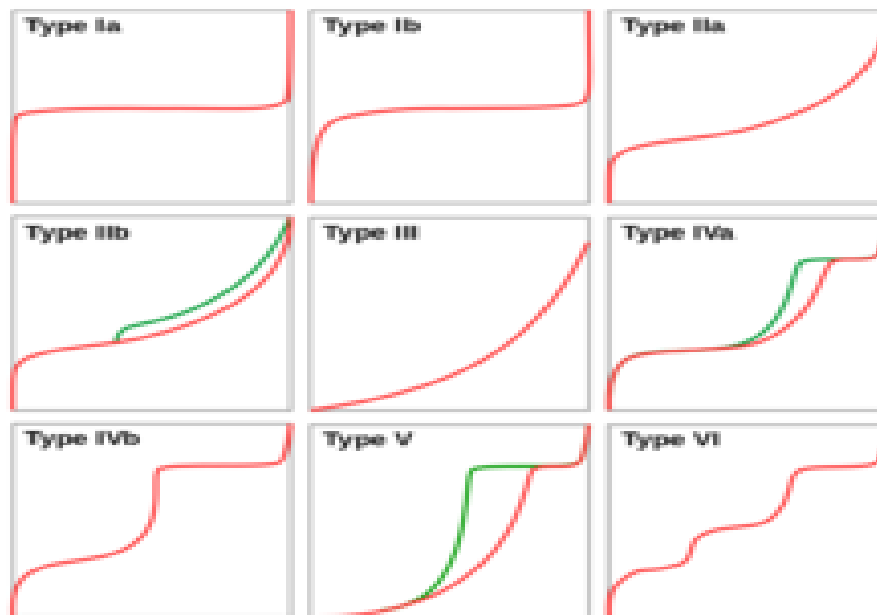


Figure I.8 Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption selon la classification de l'IUPAC [60].

Types Ia et Ib : sont réversibles et caractéristiques d'un adsorbant dont le volume microporeux (diamètre des pores inférieur à 2 nm) est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations et la forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. La partie concave par rapport à l'axe des pressions relatives traduit des interactions adsorbat/adsorbant fortes. Le type d'isotherme Ib est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir.

Types IIa, IIb : sont observées dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important (diamètre des pores supérieur à 50 nm). L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis multicouche jusqu'à condensation, ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide (phénomène d'hystérésis en IIb). Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, la majorité des isothermes rencontrées sont de type I ou II.

Types III : correspond à une adsorption moins énergétique avec peu d'interaction avec la

surface non poreuse. Ce type d'isotherme est peu courant.

Types IVa et IVb : correspondent à des interactions moléculaires sur surface poreuse avec phénomène d'hystérésis en **IVa**.

Types V : correspond aussi à des interactions moléculaires sur surface aussi poreuse avec phénomène d'hystérésis.

Ces isothermes sont associées aux adsorbants plutôt mésoporeux (diamètre des pores compris entre 2 et 50 nm). La présence de deux paliers dans IVa et IVb peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles des molécules entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.

Type VI : correspond à une adsorption en surface homogène [61].

Le phénomène d'adsorption en milieu aqueux peut être étudié en différents régimes, les plus importants sont :

I.8.5. Paramètres influençant l'adsorption

Le phénomène d'adsorption peut être influencé par plusieurs paramètres tels que la nature de l'adsorbat, la nature du solvant, la nature de l'adsorbant, la concentration, le pH du milieu de la solution, la température, le rapport solide liquide, la vitesse d'agitation et autres.

I.8.5.1. Nature de l'adsorbat

La nature chimique de l'adsorbat (polarité, polarisabilité, liaison π ...) influe sur la quantité adsorbée, plus la molécule est polaire plus elle est fortement adsorbée sur une surface polaire. Les propriétés physiques de l'adsorbat telles que le point d'ébullition et la taille des molécules peuvent aussi, influencer la sélectivité des molécules adsorbées [62].

I.8.5.2. Nature du solvant

Les interactions entre adsorbat-solvant-solide peuvent être mises en évidence par la comparaison entre différents systèmes : solvant-adsorbat, adsorbat-solide et solvant-solide

D'une manière générale, plus les interactions solvant-solide sont faibles plus il y a possibilité d'une forte adsorption entre le soluté et sa surface [62].

I.8.5.3. Nature de l'adsorbant

L'adsorption dépend étroitement des propriétés de l'adsorbant comme [63] :

- les propriétés géométriques : surface spécifique, nature et volume des pores, porosité, distribution de la porosité,
- les propriétés chimiques superficielles : nature et distribution des sites actifs,
- le caractère acido-basique de la surface,
- la granulométrie de l'adsorbant.

I.8.5.4. La concentration

L'adsorption dépend fortement de la concentration. En effet, elle est plus intense pour une concentration élevée quand l'équilibre d'adsorption s'établit entre les deux phases solide – liquide. L'adsorption dépend aussi de la masse moléculaire de la macromolécule. En général, plus la masse de la molécule est grande plus la quantité adsorbée est importante [62,64].

I.8.6 Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas.

I.8.6.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [65-66].

- les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents
- chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule

- l'adsorption se fait en monocouche
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

L'équation de Langmuir est exprimée par :

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_0 b C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (I.3)$$

La formule linéaire de l'équation de Langmuir est :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 \cdot b} + \frac{C_e}{q_0} \quad (I.4)$$

Avec :

- q_e : quantité de soluté adsorbée en ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
- q_0 : capacité maximale d'adsorption ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
- C_e : concentration du soluté à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
- b : Constante relative à l'énergie d'adsorption.

La constante relative est définie comme suit :

$$b = b_0 \exp \frac{-\Delta H_0}{R \cdot T} \quad (I.5)$$

Avec :

- b_0 : constante relative à l'énergie
- ΔH_a : énergie d'adsorption (Kcal / mol).
- R : constante du gaz parfait ($\text{Kcal} / \text{mol} \cdot \text{K}$).
- T : température (K).

Dans le cas où le terme $b \cdot C_e$ est très inférieur à 1 (faible valeur de C_e), l'équation de Langmuir se réduit à la relation linéaire suivante :

$$q_e = b q_0 C_e \quad (I.6)$$

I.8.6.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par [63-64] :

L'équation de Freundlich peut être exprimée par :

$$q_e = \frac{x}{m} = K.C_e^{\frac{1}{n}} \quad (I.7)$$

La forme linéaire de cette équation est :

$$Lnq_e = LnK + \frac{1}{n} LnC_e \quad (I.8)$$

Avec :

- q_e : quantité de soluté adsorbée en (mg.g⁻¹)
- K : constante de Freundlich (mg^{1-1/n}.L^{1/n}.g⁻¹)
- C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg.L⁻¹)
- $1/n$: coefficient de Freundlich

I.8.7 Cinétique de l'adsorption

Les modèles les plus employés pour décrire la cinétique de l'adsorption sur les matériaux microporeux sont les modèles de pseudo premier et second ordres [67-68]. Ces deux modèles supposent que la différence de concentration entre la phase solide q_t au temps t et à l'équilibre q_e est la force motrice de l'adsorption [69]. Lorsque l'équation de vitesse est proportionnelle à cette force, la cinétique obéit au modèle du pseudo premier ordre. Si elle est proportionnelle au carré de la force, la cinétique suit le modèle du pseudo second ordre [67-68].

I.8.7.1 Modèle du pseudo premier ordre :

Ce modèle est décrit par l'équation suivante [70] :

$$\log [q_e - q_t] = \log q_e - \frac{K_1}{2,3} t \quad (I.9)$$

Avec

q_e : quantité du soluté adsorbé par unité de masse à l'équilibre (mg.g^{-1})

q_t : quantité du soluté adsorbé par unité de masse à l'instant t (mg.g^{-1})

K_1 : constante de vitesse d'adsorption ($\text{s}^{-1}, \text{min}^{-1}$)

La constante de vitesse K_1 est déduite de la pente du droit représentant $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps.

I.8.7.2 Modèle du pseudo second ordre :

Le modèle du pseudo second ordre est décrit par l'équation suivante [71] :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I.10})$$

La constante vitesse de réaction notée K_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) est déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite représentant t/q_t en fonction de t .

I.9. Généralités sur la photo catalyse :

La photo catalyse est un cas particulier de catalyse hétérogène déclenchée par l'irradiation de matériaux semi-conducteur avec des photons d'énergie adaptés au solide. Elle permet l'oxydation totale jusqu'à la minéralisation complète de nombreux composés organiques, minéraux, etc., adsorbés sur le catalyseur [52]. Il faut qu'il y ait transfert de masse du polluant de la phase fluide vers la surface du catalyseur pour qu'il puisse y avoir une réaction.

Les recherches sur la photo catalyse ont beaucoup progressé durant les dernières années concernant le comportement photo électrochimique des semi-conducteurs d'oxydes métalliques à large bande (gap) tels que TiO_2 . La recherche s'est tournée vers la destruction des polluants par l'action des oxydes métalliques semi-conducteurs dans un milieu aqueux.

Le principe de la photo catalyse repose sur l'excitation d'un oxyde métallique semi-conducteur par une source lumineuse d'une longueur d'onde à laquelle l'activité photo catalytique doit être maximale. Un électron excité va passer de la bande de valence (BV) en créant un site d'oxydation (trou h^+), vers la bande conduction (BC), en créant un site de réduction (électron e^-) (Fig.I.9) :



Les électrons réagissent avec les accepteurs des électrons tels que l'oxygène pour former des radicaux superoxydes. Le rôle de ces réactions est de limiter la recombinaison des charges :

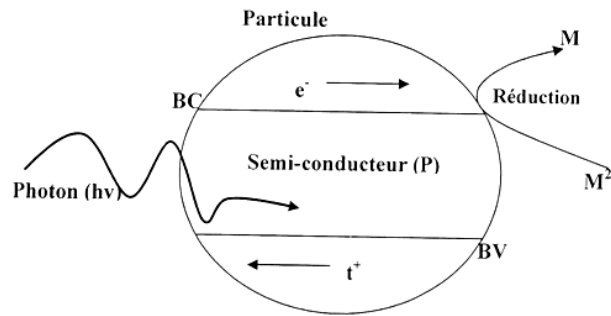
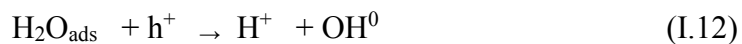


Figure I.9 : Schéma du mécanisme de dégradation photo catalytique

Les trous h^+ réagissent avec l'eau, les anions OH^- et les polluants organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant des radicaux hydroxydes.

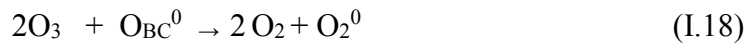
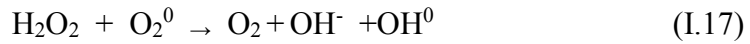


En l'absence d'accepteurs et de donneurs d'électrons appropriés, on assiste à l'annihilation trou/électron (réaction de recombinaison très rapide de l'ordre de la picoseconde) :



Cette dernière réaction explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans la réaction de dégradation photo chimique. La recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode. Il existe plusieurs solutions pour remédier cet inconvénient : le dopage de semi-conducteur par d'autres métaux [72] pour élargir la gamme d'absorption du rayonnement U.V ou encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène, etc.) [73].





Le peroxyde d'hydrogène a double avantage d'adsorber dans l'U.V et de conduire à la formation des nouveaux hydroxyles :



La réaction photo catalytique dépend de l'intensité de la lumière et de la surface spécifique du semi-conducteur.

Quand on illumine le semi-conducteur par une lumière de fréquence ($h\nu > E_g$), des paires (e^-/t^+) sont générées sur une longueur (l) appelé longueur de pénétration de la lumière : $l=1/\alpha$; (α) représente le coefficient d'absorption optique qui est proportionnel a la longueur d'onde. Les paires ainsi générées sont alors séparé par un champ électrique de jonction au niveau d'une région de la charge spatial, au, delà de cette région, le paire se combinent après avoir parcouru une longueur (L_D) dite longueur de diffusion de porteurs (figure I.10)

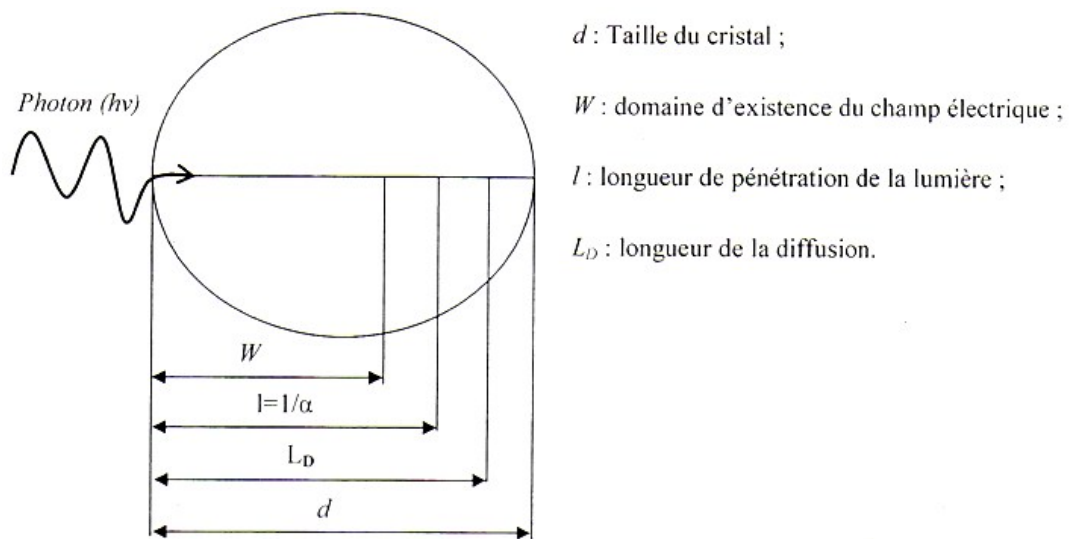


Figure I.10 : Longueur caractéristiques dans le cristal semi-conducteur

La recombinaison des paires sera accompagnée par un dégagement d'énergie par effet radiatif ou par effet thermique [74]. Pour l'effet radiatif, l'énergie dégagée sous forme de photon émis par le matériau. Dans l'effet thermique, l'énergie sera dissipée au sein du réseau cristallin sous forme de chaleur. Afin d'éviter une telle recombinaison des paires, il faut

opérer dans des conditions de telle manière que la longueur de la région de charge spatiale (W) soit plus grand que celle de la longueur (l) de pénétration de la lumière pour permettre a toutes les paires générées d'être suffisamment séparées par le champ électrique de jonction.

Après une bonne séparation de la masse de ces paires, les électrons migrent vers l'interface semi-conducteur /électrolyte pour dégrader les polluants.

I.9.1. Modèle cinétique de la photo catalyse

En catalyse hétérogène, il existe un modèle qui couple la cinétique de réaction et l'équilibre d'adsorption, le cas de notre travail. Ce modèle est celui de Langmuir-Hinshelwood. Ce dernier considère que la réaction d'adsorption sur la surface du catalyseur s'effectue avec une vitesse de réaction proportionnelle à la production d'espèces adsorbées. Son expression s'applique généralement bien à la photo catalyse est a la forme suivante [76] :

$$r = -\frac{dC}{dt} = K_{app} C_0 \quad (I.20)$$

Où r : vitesse initiale apparente (donc mesurée de la réaction de photo catalyse (en m.s⁻¹))

$$K_{app} = K_r K_s \quad (I.21)$$

Où K_s : constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (K_L), K_r : constante de la vitesse de réaction et

C₀ : concentration en composé (supposé à l'équilibre à chaque temps t de photocatalyse).

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{K_r K_s C}{1 + K_s C_0} = K_{app} C_0 \quad (I.22)$$

L'inverse de l'équation conduit à :

$$\frac{1}{K_{app}} = \frac{1}{K_r K_s} + \frac{C_0}{K_r} \quad (I.23)$$

Les valeurs des constantes cinétiques apparentes K_{app} sont déduites du tracé de Ln(C₀/C) en fonction du temps. Ainsi, la vitesse initiale, r₀ s'écrit :

$$r_0 = -\frac{dC}{dt} = K_{app} C_0 \quad (I.24)$$

La relation classique de Langmuir repose sur certaines hypothèses qui sont les suivantes :

- L'adsorption est localisée, c'est-à-dire que la molécule adsorbée est située sur un site bien défini du matériau adsorbant.
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule.
- A de fortes concentrations en soluté, la surface du matériau est saturée par une monocouche de soluté adsorbé (q_0).
- L'adsorption est réversible.
- La surface du matériau est homogène et les interactions entre les molécules adsorbées ne sont pas considérées : l'énergie d'adsorption de tous les sites est donc identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins.

I.9.2. Notion de photo électrochimie

L'irradiation d'une électrode semi-conductrice par une source lumineuse adéquate, ayant une énergie ($h\nu$) plus grande que celle de la barrière énergétique qui correspond à la bande interdite (E_g), induit un photo courant (I_{ph}) qui dépend du potentiel de l'électrode et de la composition de la solution qui fournit des données concernant la nature du processus photo électrochimique, les grandeurs énergétiques qui lui sont associées et la cinétique des réactions mises en jeu [76].

Les phénomènes photo électrochimiques sont souvent considérés pour leurs intérêts pratiques, parce que la production d'un photo courant à partir d'une source lumineuse reflète la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique qui s'avère engageant dans le domaine des énergies renouvelables. De plus, ces phénomènes sont souvent examinés afin de chercher une bonne connaissance de la nature de l'interface électrode/solution. La plupart de la réaction photo électrochimique se produit sur une électrode semi-conductrice [77].

L'étude des phénomènes photo électrochimiques est souvent menée pour essayer d'expliquer les réactions qui peuvent se dérouler à l'interface semi-conducteur/électrolyte.

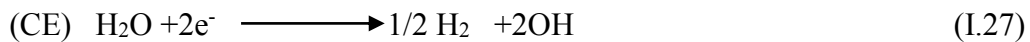
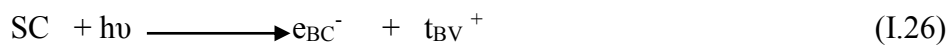
L'étude photo électrochimique permet de :

- i) Tracer les courbes intensité-potentiel

ii) D'identifier le type du matériau SC et de positionner leurs bandes BV et BC à partir de potentiel de la bande plat V_{bp} . Ce dernier correspond à la séparation des courbes (I-V) sous lumière et dans le noir. V_{bp} est caractéristique du matériau et correspond à la manifestation du photo courant I_{ph} . I_{ph} est proportionnel au flux lumineux de la lumière utilisée et peut s'exprimer par la relation [77] :

$$I_{ph} = Cst (V_{fb} - V) \quad (I.25)$$

Après la mise en contact d'une électrode semi-conductrice avec un couple redox, un équilibre électrochimique est atteint, le niveau de fermi (E_F) dans le SC et celui du couple redox s'égalisent. Un champ électrique de jonction ΔU résultant d'un transfert de charges entre le SC et l'électrolyte redox apparait sous forme d'un pliage de bandes. Sous illumination, les réactions photo électrochimiques entre les paires photogénérées qui sont séparées par ΔU dans une région de charge spatiale (RCS) dans le SC et les espèces réductrices à l'interface sont illustrées comme suit :



CE : contre électrode.

I.9.3. Les sources lumineuses

I.9.3.1. Irradiation solaire

Le soleil est une énorme réaction qui envoie une énergie en moyenne à la surface de la terre de $1,5 \cdot 10^{18}$ kWh par ans, ce qui représente approximativement 28000 fois la consommation mondiale annuelle. Les radiations hors atmosphère ont une longueur d'onde comprise entre 0,2 et 05 μm , qui est réduit entre 0,3 et 3 μm lorsqu'ils atteignent la surface à cause de l'absorption par les différents composés atmosphérique (ozone, oxygène, dioxyde de carbone...). Les radiations qui atteignent la terre sans être absorbées ou dispersées sont appelées radiations directes diffuses, et somme des deux, représentent la radiation globale [78].

La figure I.11 représente les différents domaines de rayonnement classés suivant les longueurs d'onde.

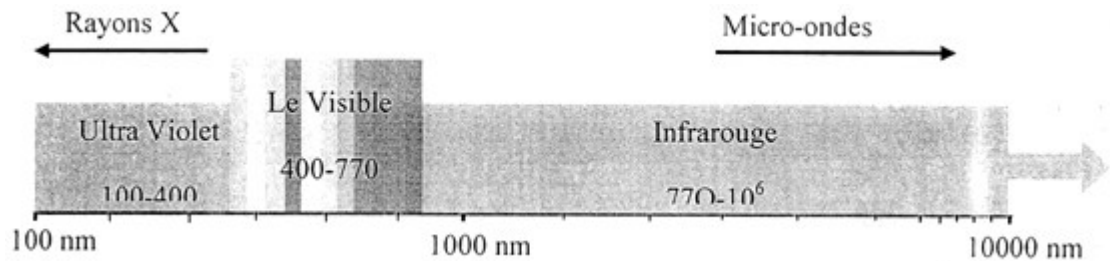


Figure I.11 : Domaine de rayonnement

Le rayonnement UV possède plus de propriétés quantiques que le rayonnement visible ou infra-rouge. La lumière ultra-violette est généralement scindée en 3 parties suivant les effets qu'elle produit [77,78].

La région UV-A (315-400 nm) qui est le type de rayonnement le moins nuisible. On l'appelle souvent la lumière noire qui est utilisée pour exciter des matériaux fluorescents pour émettre une lumière visible, qui apparaît dans le noir.

La région UV-B (280-315 nm) est typiquement la plus destructive, parce que l'énergie du rayonnement est suffisante pour créer des dommages aux tissus biologiques. Ce domaine de rayonnement est connu pour provoquer des cancers. Ce rayonnement peut être complètement absorbé par l'atmosphère.

La région UV-C (100-280 nm) est complètement absorbée par l'air. Quand les photons UV-C entrent en collision avec de l'oxygène de l'air, le transfert d'énergie est suffisant pour former l'ozone. Les lampes UV-C sont utilisées pour le traitement de l'eau car le rayonnement permet de tuer les bactéries.

I.9.3.2. Irradiation artificielle

La source de la lumière est un facteur très important dans l'élaboration de réacteurs photo chimiques. Différentes lampes permettent la génération des radiations pour différents

domaines de longueurs d'onde. Le choix d'une lampe se fait suivant l'énergie de réaction requise dans le processus. Il ya quatre types de source de radiations [78].

Les lampes à arc : l'émission est obtenue par un gaz activé par collision avec des électrons accélérés par une décharge électrique. Le gaz activé est en général du mercure et/ou du xénon.

Les lampes fluorescentes : l'émission est obtenue par l'excitation de substances fluorescentes, disposées dans un cylindre, par décharge électrique réalisée dans le gaz à l'intérieur du cylindre. Généralement, ces lampes émettent dans la région visible, mais certaines lampes aux actinides ont une émission dans le proche UV. Il est évident que le spectre d'émission dépend de la nature de la substance fluorescente utilisée. La puissance de ces lampes est relativement faible, environ 150 w.

Les lampes incandescentes : l'émission est obtenue par chauffage à très haute température d'un filament, de nature variable, par circulation d'un courant électrique.

Références bibliographiques

- [1] H. Van Koningsveld in Introduction to Zeolite Science and Practice, H. Van Bekkum, E.M.Flanigen and J.C.Jansen(Eds.), 2nd Ed. Elsevier Amsterdam, p.69 (2001).
- [2] D. Nibou, "Elaboration de catalyseurs faujasitiques contenant des cations multivalents dont l'ion uranyle en vue de l'obtention de solvants aromatiques et d'amines lourdes" Thèse de Magister, USTHB, Alger, 1990.
- [3] S. Boussaa, élaboration, caractérisation de matériaux solides microporeux de types (r r,a t2io, b tiio) : [x t2iiiio3 : y tivo2]: w H₂O et leur valorisation dans le domaine de l'environnement Thèse de Magister, USTHB, Alger, 2005.
- [4] M.K .Doula,A dimikou " use of an iron-overexchanged clinoptilite for the removal of Cu²⁺ ion from heavilycontaminated drinking water samples" Journal of hazardous materials, vol.151, pp. 738-745,2008.
- [5] I.E. Maxwell and W.H.J. Stork in Introduction to Zeolite Science and Practice, H. Van Bekkum,E.M.Flanigen and J.C.Jansen(Eds.), 2nd Ed. Elsevier Amsterdam, p.747 2001.
- [6] D.W.Breck, ' Zeolite Molecular sieves-Structure chemistry and use' Ed. Wiley Interscience, New york, (Chap.7) p.588 (1974).
- [7] S. Amokrane, Caractérisation de matériaux à base de faujasiteYpar STD d'NH₃ et ²⁷AL MAS-RMN. Thèse de Magister, USTHB, Alger, 1994.
- [8] Luiz C.A. Oliveira, Diego I. Petkowicz, Alessandra Smaniotto, Sibebe B.C. Perghe 'Manitic Zéolites: a new adsorbent for removal of metalliccontaminants from water ' Water Research, Vol. 38, pp.3699-3704, 2004.
- [9] R. M. Barrer and E. A. D. White "The hydrothermal chemistry of silicates. Part I. Synthetic lithium aluminosilicates» J. Chem. Soc., pp.1267-1278, 1951.
- [10] R.M. Milton, U.S. Patent. 1,882,243 (1959).
- [11] C. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson "Atlas of Zeolite Framework Types" Fifth Edition Revised, Elsevier Science 2001.
- [12] A. Deyr "Introduction to Molecular sieves" Jhon Wiley et Sons, New-York 1988.
- [13] W.M. Meier, "Molecular Sieves", Edition, Society of Chemical Industry 1968.
- [14] Cynthia T-W. Chu, Guenther H. Kuehl, Rudolph M. Lago, Clarence D. Chang "Isomorphous substitution in zeolite frameworks: II.Catalytic properties of ZSM-5" Journal of Catalysis, vol.93, pp. 451-458, 1985.
- [15] Gauthier Winé " Synthèse de zéolithe BETA sur du β-Si et dans des nanotubes de Carbone. Application à la réaction d'acylation de Friedel-Crafts. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, France, 2004.
- [16] A. Krestou, A. Xenidis, D. Pnias "Mechanism of aqueous uranium (VI) uptake by natural zeolitic tuff" Minerals Engineering, vol.16, pp.1363–1370, 2003.
- [17] M. Guisnet, Fernando Ramôa Ribeiro, "Zéolithes, un nano monde au service de la catalyse" EDP Sciences Eddition, 2006.
- [18] E.M. Flanigen, "The evolution of molecular seives materials in proceedings 5International confence Zeolites", L.V.C. Ress édition, Napeles, pp. 760-780, 1982.
- [19] J. Scherzer,"Octane Enhacing Zeolites FCC Catlysis" Catalyse. Revue.Science. engenering , Copyright 1989 by Marcel Dekker INC, 1989.
- [20] D. Nibou, Elaboration et caractérisation de matériaux microporeux, Thèse de Doctorat d'état, USTHB, Alger, 1999.

- [21] Claire Levelut "Etude par diffraction et absorption des rayons X de l'amorphisation sous pression dans des matériaux analogues de la silice" Stage de Master, Lyon, 2007.
- [22] S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen "Aluminophosphate molecular sieves : a new class of microporous crystalline inorganic solids ", J.Am.Chem.Soc, pp.1146-1147, 1982.
- [23] S. Oliver, A. Kuperman, G.A. Ozin "A New Model for Aluminophosphate Formation: Transformation of a Linear Chain Aluminophosphate to Chain, Layer, and Framework Structures", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 37, pp. 46-62, 1998.
- [24] B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, U.C.C., Europ. Pat. 0103117 (1984).
- [25] S.T. Wilson, E.M. Flanigen, U.C.C., Europ. Pat. . 0132708 (1985).
- [26] C.A. Messina, B.M. Lok, E.M. Flanigen, U.S. Pat. 4, 544, 143 (1985).
- [27] E.M. Flanigen, R.L. Patton, S.T. Wilson "Studies in Surface Science and Catalysis, Innovation in Zeolite Materials Science" Proceedings of International Symposium Nieuwpoort (Belgium) 1987, editors P. J. Gorbet, W.J. Mortier, E.F. Vansant and G. Schulz-Ekloff, Amsterdam – Oxford- New York- Tokyo (1988).
- [28] E.M. Flanigen, B.M. Lok, R.L. Patton and S.T. Wilson "New developments in Zeolite Science and Technology, Proceedings of the 7th International Conference" Tokyo, Edition, Y. Murakami, A. Lijima and J.W. Ward, Kodansha, Tokyo, Amsterdam, Oxford, New-York, 1986.007.
- [29] W. Van Erp, Kouwenhover H. W., Nnnne J. M., Zeolites, 1987 7, 286.
- [30] C Wang, W Zhu, Y Xu, H Xu, M Zhang, Y Chao, S Yin, H Li, J Wang. Preparation of TiO₂/g-C₃N₄ Composites 12, 3, 195, 2000.
- [31] R.M. Barrer, J.W. Buynham, F.W. Bultitude, M. Meierw, J. Chem. Soc, 1959.
- [32] E. M. Flanigen, D.W. Breck, 137th Nat. Meeting of the ACS, Cleveland, Ohio, 1960.
- [33] J.L. Guth, P. Caullet, J. Chim. Phys, 1986.
- [34] J.L. Guth, H. Kessler, Catalysis and zeolites, Ed. J. Weitkamp, L. Puppe, Springer-Verlag, Berlin, 1999
- [35] D.P. Serrano, R. van Grieken, J. Mater. Chem, 2001, 11, 2391
- [36] K. Hamilton, E.N. Coker, A. Sacco, A.G. JR. Dixon, R.W. Thompson Zeolites, 1993
- [37] T. Antonic, B. Subotic, V. Kaucic, R.W. Thompson, Porous materials in environmentally friendly process, Stud. Surf. Sci. Catal, Ed. I. Kiricsi, G. Pal-Borbely, J.B. Nagy, H.G. Karge, Elsevier, Amsterdam, 1999
- [38] W. Schmidt, Handbook of porous solids, Ed. F. Schüth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp, WILEY-VCH, Weinheim, 2002
- [39] R.L. Wadlinger, N.Y. Oneonta, E.J. Rosinski, Almonesson, C.J. Plank, N.J. Woodbury, U.S. Patent 3,375,205, (1968).
- [40] R. Szostak, Handbook of molecular sieves, van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
- [41] R.J. Argauer, Landolt G.R. U.S. Patent 3,702,886, (1972).
- [42] E.M. Flanigen, J.M. Bennet, R.W. Grose, J.P. Cohen, R.L. Patton, R.M. Kirchner, J.V. Smith, Nature, 1978
- [43] D.P. Serrano, R. van Grieken, P. Sanchez, R. Sanz, L. Rodriguez, Micro porous and Mesoporous materials, 2001

- [44] G.J.Kim, W.S.Ahn, Zeolites, 1991
- [45] E.M.Flanning, R.L.Patton, U. S. Patent 4,073,865, (1978).
- [46] G.T.Kerr , J.Phys.Chem ,pp. 1966
- [47] L.Y.Hou, R.W.Thompson, Zeolites,ed 1989
- [48] R.D.Edelman , D.V.Kudalkar , Zeolites,ed 1989
- [49] L.Gora, R.W.Thompson, Études de la nucléation secondaire par reproduction initiale dans des systèmes de zéolite NaA en solution clairee Zeolites, 1995
- [50] R.Szostak, Molecular sieves, second edition, Blackie Academic & Professional, London, 1998.
- [51] D. W. Berck, "Zeolite Molecular sieves- structure chemistry and use" Eddition, Wiley Interscience, New york, 1974.
- [52] Nurul Widiastuti, Hongwei Wu, Ming Ang, Dong-ke Zhang"The potential application of natural zeolite for greywater treatment", Desalination, vol. 218, pp. 271–280, 2008.
- [53] EH. Mekatel, S. Amokrane, M. trari, D. Ferhat, A. Aid, D. Nibou, Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption and photocatalysis: equilibrium, isotherms, kinetics, and thermodynamic studies, Separation Science and Technology, (2019) 1-19.
- [54] R. Laib, S. Amokrane-Nibou, D. Nibou, M. Trari, Recovery of recycled paper in the removal of the textile dye basic yellow 28: characterization and adsorption studies, Nordic Pulp & Paper Research Journal, 34 (2019) 218-227.
- [55] P.B.Venuto,Organic catalysis over zeolites: a perspective on reaction paths within micropores Microporous Materials ed.1994
- [56] K. Noll, V. Gounaris, W. Hou, Adsorption Technology for Air and Water Pollution Controll Lewis, Chelsea, MI, (1992) 21-22.
- [57] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S. Sing, Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications, Academic press, Amsterdam (2014) 6-11
- [58] M.Mekaoui ,Etude de l’adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l’herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l’eau. Thèse de Doctorat d’état.Univ. MohammedV, Faculté des Sciences-Rabat. 2001
- [59] E. Gauthier, Etude du couplage adsorption-photocatalyse au sein d’une même opération unitaire pour la dégradation de composés volatils olfactifs, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier–Grenoble I, France 2007.
- [60] K.S.W.Sing, D.H.Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, et T. Siemieniewska. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (IUPAC). Pure Appl.Chem., 57,603, 1985
- [61] G.D.Halsey. Plane monolayer adsorption with area changes. J.Colloid Interface Sci., 21, 358, (1966).
- [62] M.El Azzouzi, Persistance, mobilité et photodégradation de l’imazapyr dans le sol et l’eau .Thèse de Doctorat d’état. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat.

Maroc. (1999)

- [63] H. Freundlich, "Über die Adsorption in Lösungen [Adsorption in solution]" *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, (1906).
- [64] S. Ladjali, S. Amokrane, E.H. Mekatel, D. Nibou, "Adsorption of Cr (VI) on *Stipa tenacissima* L (Alfa): Characteristics, kinetics and thermodynamic studies", *Separation Science and Technology*, 54 876-887(2019).
- [65] S.V. Kurkov, T. Loftsson, "Cyclodextrins", *International journal of pharmaceutics*, 453 (2013) 167-180.
- [66] I. Langmuir, "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids", *J. Am. Chem. Soc.*, 38 (1916) 2221-2295.
- [67] T.Boix, M.Puche, M.A.Cambor, A.Corma, U. S. Patent 6, 471,939, B1, (2002).
- [68] H.P.Hsieh, "Inorganic membranes for separation and reactions", *Membrane science and technologies series*, 3, Elsevier, 1996
- [69] M.I. Bautista-Toledo, J. Rivera-Utrilla, R. Ocampo-Pérez, F. Carrasco-Marín, Sánchez-Polo, "Cooperative adsorption of bisphenol-A and chromium (III) ions from water on activated carbons prepared from olive-mill waste", *Carbon*, 73 (2014) 338- 350.
- [70] S. Lagergren, "Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe", *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24 (1898) 1-39.
- [71] M.D. Meitei, M.N.V. Prasad, "Adsorption of Cu (II), Mn (II) and Zn (II) by *Spirodela polyrhiza* (L.) Schleiden: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies", *Ecological Engineering*, 71 (2014) 308-317.
- [72] M.K. Doula, A. Dimirkou "Use of an iron-overexchanged clinoptilolite for the removal of Cu²⁺ ions from heavily contaminated drinking water samples" *Journal of Hazardous Materials*, vol. 151, pp. 738–745, 2008.
- [73] Luiz C.A. Oliveira, Diego I. Petkowicz, Alessandra Smaniotto, Sibebe B.C. Perghe "Magnetic zeolites: a new adsorbent for removal of metallic contaminants from water" *Water Research*, vol.38, pp. 3699–3704, 2004.
- [74] Krista S. Walton, Morgan B. Abney, M. Douglas LeVan "CO₂ adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange" *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 91, pp.78–84, 2006.
- [75] Peiyuan Li, F. Handan Tezel "Adsorption separation of N₂,O₂,CO₂ and CH₄ gases by -zeolite", *Microporous and Mesoporous Materials*, vo l. 98, pp. 94–101, 2007.
- [76] Tania Montanari, Isabel Salla, Guido Busca "Adsorption of CO on LTA zeolite adsorbents", *Microporous and Mesoporous Materials*, vol.109, pp. 216–222, 2008.
- [77] Hidenori Yahiro, Anders Lund, Masaru Shiotani "Nitric oxide adsorbed on zeolites: EPR studies" *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 60, pp. 1267–1278, 2004.
- [78] Chun-Yi Sung, Linda J. Broadbelt, Randall Q. Snurr "A DFT study of adsorption of intermediates in the NO_x reduction pathway over BaNaY zeolites" article in press *Catalysis Today*, pp.12, 2008.

Chapitre II : Partie expérimentale

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1.Synthèse des matériaux microporeux ($AlPO_4-n$ et leurs dérivés)

II.1.1.Procédure de synthèse hydrothermale

Les différents matériaux sont préparés sous agitation continue dans des réacteurs en polyéthylène hermétiques et étanches pour résister aux différentes attaques acides des parois et afin de maintenir la composition chimique initiale (figure II.1).



Figure. II.1 : (a) Autoclave en acier inoxydable, (b) chemise en téflon, (c) Etuve utilisée pour le chauffage

Le mélange réactionnel est ensuite transvasé dans des autoclaves en acier inoxydable chemisés de téflon conçus et réalisés au sein de laboratoire de technologie des matériaux de l'USTHB. Ces autoclaves d'une capacité de 40 à 120 cm³ sont chauffés à des températures entre 120 et 250°C pendant des durées variables comprises entre quelques heures à quelques jours et dans certains cas sous agitation continue.

Les produits de synthèse ainsi récupérés sont filtrés et lavés avec l'eau distillée jusqu'à neutralisation (pH = 6,5–7) et ensuite séchés dans une étuve à 80°C pendant 4 heures, avant de les soumettre aux différentes analyses et caractérisations.

II.1.1.1.Obtention du gel

Pour obtenir le gel on doit suivre ces paramètres :

- le choix de la source de réactifs et des éléments de substitutions
- l'ordre et temps d'ajouts
- le temps d'agitation
- la température et
- le temps de cristallisation

II.1.1.2.Produits et Réactifs utilisés

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

La source d'aluminium : est utilisée souvent sous forme de pseudo-boehmite (AlOOH), Catapal B (77% Al₂O₃, 23 % H₂O) de vista chemicalcompagny, il existe d'autres sources d'aluminium comme l'isopropoxyde d'aluminium Al(OCH(CH₃)₂)₃ de merck ou Aldrich,le sulfate d'aluminium, le nitrate d'aluminium, l'aluminium métallique en poudre solubilisé dans une base. Dans notre étudenos avons utilisés le catapal B (69% Al₂O₃, 31 % H₂O) qui est une source très active et de bonne pureté.

La source de silicium : est généralement utilisée de substitution pour obtenir des silicoaluminophosphates et leurs dérivés. La source de silicium est introduite sous forme de silice de colloïdale de type Ludox AS-40 (40% SiO₂, 60%H₂O) ou sous forme de Silice de combustion de type Aerosil-130 ou Aerosil-200 de Degussa.

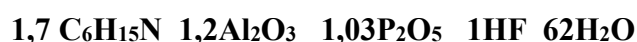
La source de phosphore : est utilisée sous forme d'acide orthophosphoriqueà 85% (Merck et Fluka) .Il faut noter que des essais plus laborieux ont été réalisés avec le pentoxyde

de phosphore (P_2O_5) ou l'acide phosphorique à 100%. Dans notre cas, nous avons utilisé l'acide orthophosphorique à 84 % fourni par (VWR).

Les agents structurants : ont été utilisés pour développer de nouvelles phases d'aluminophosphates microporeux cristallins comme indiqué dans le chapitre I. Certaines synthèses ont lieu par addition de sels minéraux ou de molécules organiques dites (template ou structurant) amines primaires, secondaires, tertiaires ou sels d'ammonium quaternaire qui complètent ou remplacent les cations de compensation et ont un effet structurant. Il faut noter que chaque type d'agent structurant peut conduire à la formation d'un ou de plusieurs types structuraux et inversement chaque type de structure peut être obtenu à partir d'un ou de deux types d'agents structurants.

II.1.2. Synthèse de l' $AlPO_4-11$:

L' $AlPO_4-11$ est élaborée par cristallisation hydrothermale d'un gel de stœchiométrie de départ :



Le protocole suivi est celui montré par le schéma de la figure II.2 et selon les conditions suivantes :- Temps de cristallisation : 48 heures ; - Température de cristallisation : 200°C. Les masses des différentes sources de réactifs utilisés sont montrées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Sources et masses des réactifs utilisées pour la synthèse de l' $AlPO_4-11$

Source de réactifs	Pureté (%)	M (g/mol)	Fournisseur	Masse réactif (g)
H_3PO_4	85	98	VWR	11,87
HF	48	20	BDH Ameler	2,08
Al_2O_3	69	102	Vista	8,87
$C_6H_{15}N$	100	101,19	Merck	8,60

Après chaque utilisation, les chemises en Téflon sont placées dans l'acide fluorhydrique à 40% pendant 24 h, puis rincées à l'eau distillée. Ceci assure une destruction complète des cristaux résiduels éventuels provenant d'une précédente synthèse.

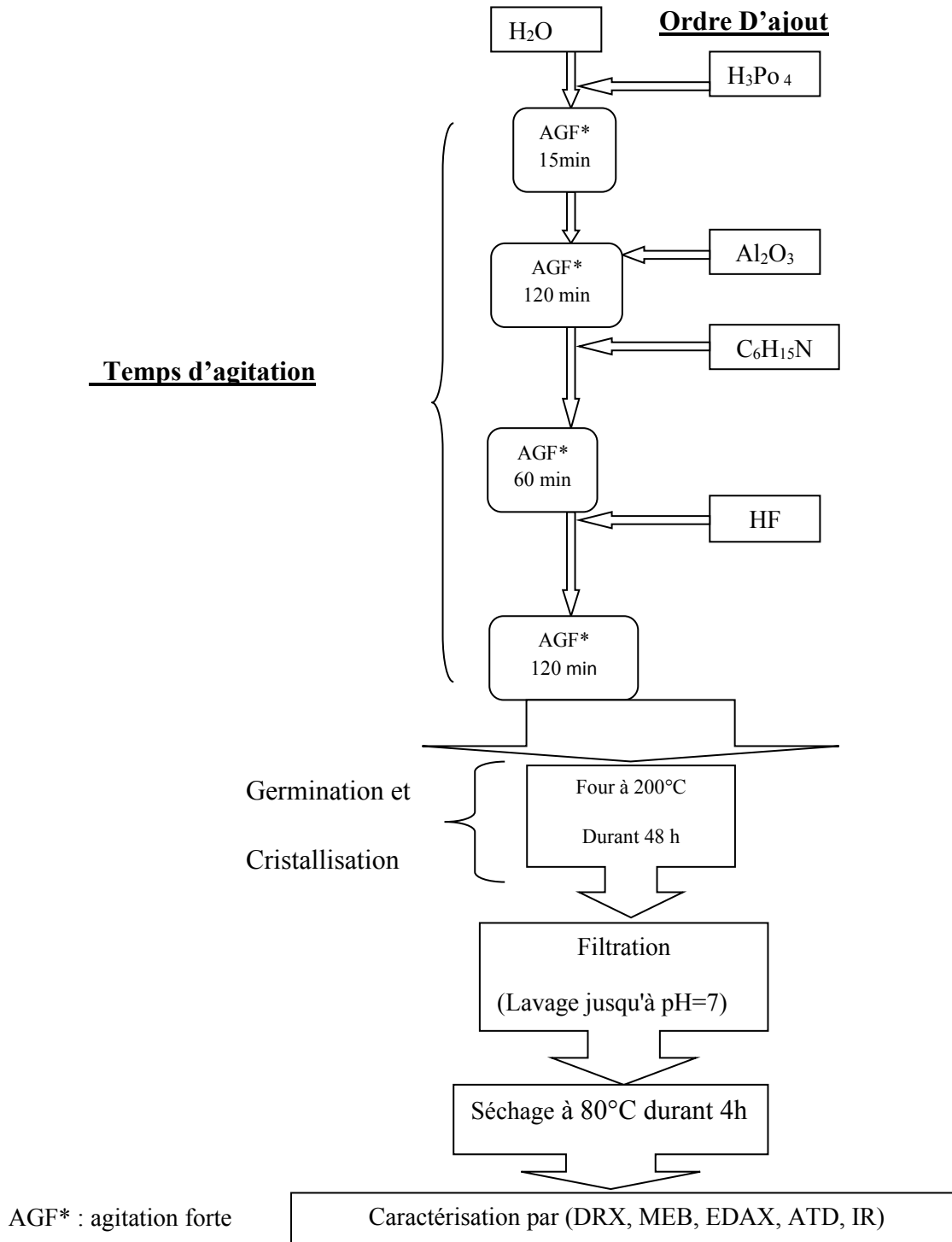


Figure. II.2 : Mode de synthèse de l'AlPO₄-11.

II.1.3.Synthèse du SAPO-31 :

Le SAPO-31 est élaboré par cristallisation hydrothermale d'un gel de stœchiométrie de départ :



Le protocole suivi est celui montré par le schéma de la figure II.3 et selon les conditions suivantes :

- Temps de cristallisation : 24 heures ;
- Température de cristallisation : 200°C ;

Les masses des différentes sources de réactifs utilisés sont obtenues de la même manière que celle de l'AlPO₄-11 et sont montrées dans le tableau II.2.

Tableau II. 2 : Sources et masses des réactifs utilisées pour la synthèse du SAPO-31

Source de réactifs	Pureté (%)	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur	Masses (g)
H ₃ PO ₄	85	98	VWR	11,87
HF	48	20	BDH Ameler	2,08
Al ₂ O ₃	69	102	Vista	8,87
C ₆ H ₁₅ N	100	101,19	Merck	8,60
SiO ₂	100	60	Degussa	1,20

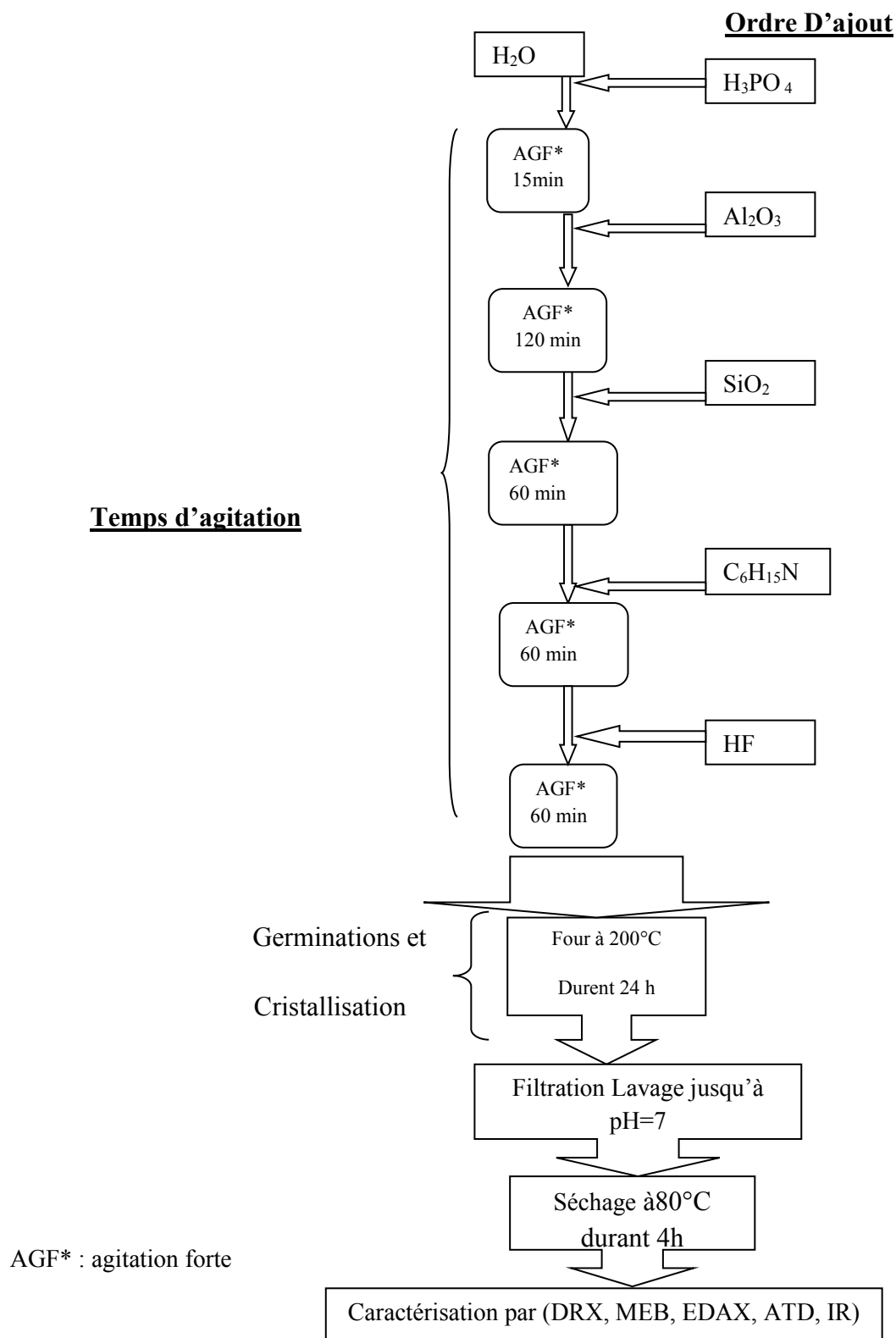


Figure .II.3 : Mode de synthèse du SAPO-31

II.1.3.Synthèse du SAPO-5 :

Le SAPO-5 est élaboré par cristallisation hydrothermale d'un gel de stœchiométrie de départ :



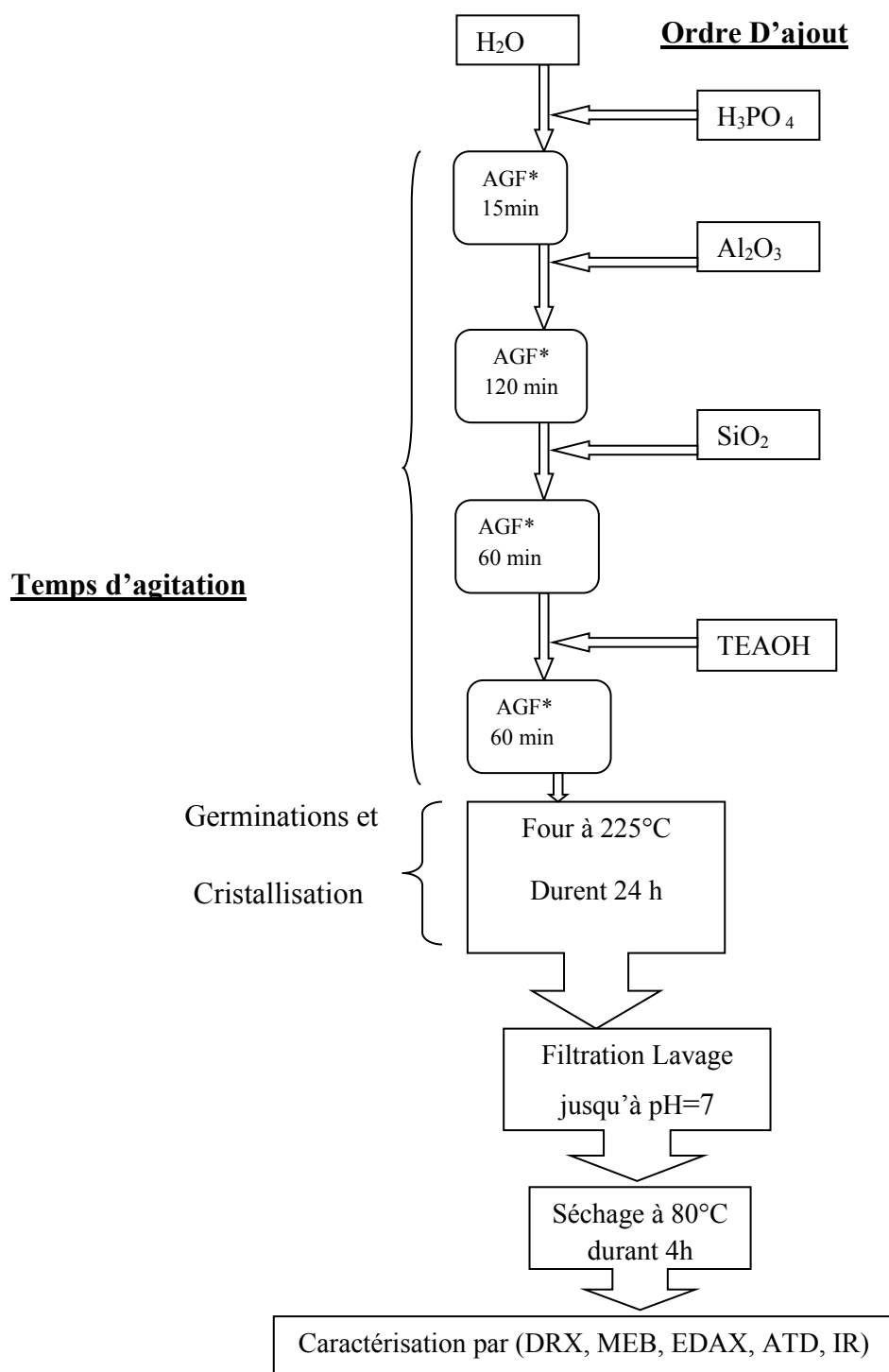
Le protocole suivi est celui montré par le schéma de la figure II.4 et selon les conditions suivantes :

- Temps de cristallisation : 24 heures ;
- Température de cristallisation : 225°C ;

Les masses des différentes sources de réactifs utilisés sont obtenues de la même manière que celle de l'AlPO₄-11 et sont montrées dans le tableau II.3.

Tableau II. 3: Sources et masses des réactifs utilisées pour la synthèse du SAPO-5

Source	Pureté (%)	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur	Masses (g)
H ₃ PO ₄	85	98	VWR	18,44
Al ₂ O ₃	69	102	Vista	11,04
TEAOH	100	101,19	Sigma-aldrich	81,64
SiO ₂	100	60	Degussa	2,08



AGF* : agitation forte

Figure .II.4 : Mode de synthèse du SAPO-5

II.1.3.Synthèse du SAPO-40 :

Le SAPO-40 est élaboré par cristallisation hydrothermale d'un gel de stœchiométrie de départ :



Le protocole suivi est celui montré par le schéma de la figure II.5 et selon les conditions suivantes :

- Temps de cristallisation : 24 heures ;
- Température de cristallisation : 200°C ;

Les masses des différentes sources de réactifs utilisés sont obtenues de la même manière que celle de l'AlPO₄-11 et sont montrées dans le tableau II.4.

Tableau II. 4 : Sources et masses des réactifs utilisées pour la synthèse du SAPO-40

Source	Pureté (%)	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur	Masses (g)
H ₃ PO ₄	85	98	VWR	9.22
Al ₂ O ₃	69	102	Vista	5.52
TPAOH	100	101,19	Sigma-aldrich	40.22
SiO ₂	100	60	Degussa	25.8

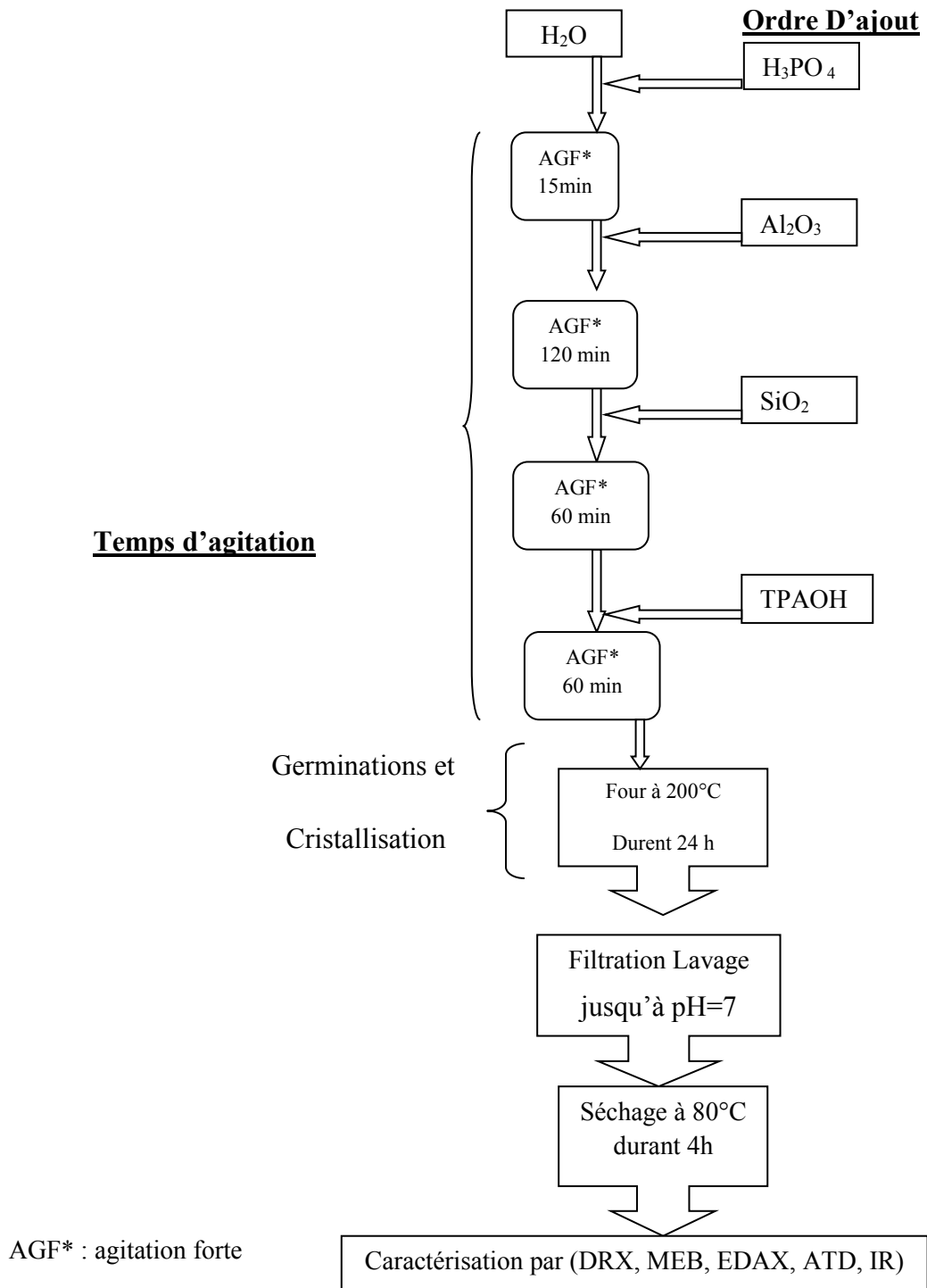


Figure .II.5 : Mode de synthèse du SAPO-40

II.2. Préparation des matériaux Fe_2O_3 /zéolites pour la photo catalyse

Dans le cadre de notre travail, nous avons préparé les matériaux Fe_2O_3 /zéolites par la méthode d'imprégnation. La procédure générale pour doper l' AlPO_4 -11 et le SAPO-4-31 avec l'oxyde de fer Fe_2O_3 est décrite comme suit :

Le matériau Fe_2O_3 /zéolite a été préparé à partir d'un mélange molaire de deux stœchiométries de 2 g de zéolite et de 0,5 g de nitrate de fer $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}]$. Ce dernier a été d'abord dissout dans 10 ml d'eau distillée à 50°C avec faible agitation. La solution est ensuite évaporée dans un bain de sable à la température de 300°C . La poudre amorphe ainsi obtenue est homogénéisée par broyage dans un mortier en agate, puis on met la poudre dans un creuset en céramique pour être chauffée dans un four à 450°C pendant 6 heures. Plusieurs recuits sont nécessaires afin d'obtenir la phase recherchée Fe_2O_3 /zéolite. La figure II.6 montre les différents catalyseurs obtenus à partir de matériaux élaborés l' AlPO_4 -11, SAPO-31 SAPO-5 et SAPO-40.

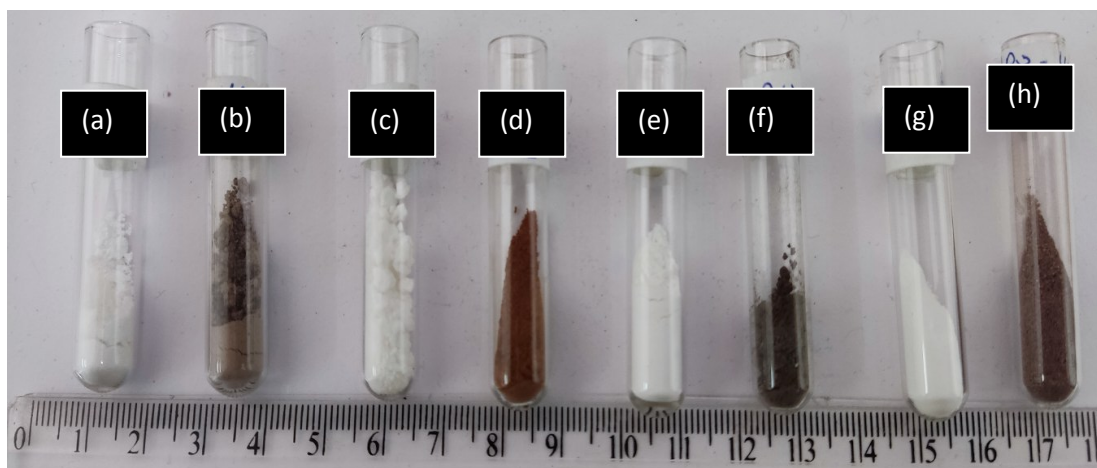


Figure II.6 : Images des différents matériaux élaborés.

- (a)** AlPO_4 -11, **(b)** Fe_2O_3 / AlPO_4 -11, **(c)** SAPO-5, **(d)** Fe_2O_3 /SAPO-5,
(e) SAPO-31, **(f)** Fe_2O_3 /SAPO-31, **(g)** SAPO-40 et **(h)** Fe_2O_3 /SAPO-40.

II.3. Application des matériaux $\text{AlPO}_4\text{-11}$, SAPO-31 , SAPO-5 et SAPO-40 dans l'adsorption des ions Cr^{6+}

Nous avons testé nos matériaux synthétisés dans l'adsorption des ions Cr^{6+} . Nous avons réalisé ce test selon les conditions des travaux antérieurs réalisés sur l'adsorption du chrome sur différents adsorbants à savoir, zéolites, argiles, charbons actifs et biomasses [1-7].

II.3.1. Préparation de la solution mère de chrome VI

La solution mère de chrome est préparée à raison de 1g/l en faisant dissoudre 2,83g de bichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dans un litre d'eau distillée. Les autres concentrations sont obtenues par dilutions successives de la solution mère. Le pH est ajusté en ajoutant des solutions diluées de 0.1 M de HCl ou NaOH [7].

II.3.2. Méthode d'analyse du chrome par spectroscopie UV-visible

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi la méthode de spectrophotométrie UV-visible qui reste la technique la plus utilisée afin de déterminer la concentration du chrome. Il reste à noter que cette technique n'est applicable qu'en milieu fortement acide. En milieu fortement acide, le chrome hexavalent réagit d'une manière totale avec le réactif 1,5-diphénylcarbazine ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$) pour former un complexe fortement coloré en violet de carbazone et d'un ion chromeux (Cr^{3+}). Les solutions métalliques du chrome à la fin des expériences d'adsorption sont dosées par spectrophotométrie UV-Visible de type SHIMADZU UV-1601PC.

La figure II.7 montre les spectres UV-visibles donnant la longueur d'onde d'absorption de chrome (VI) de 540 nm à différentes concentrations.

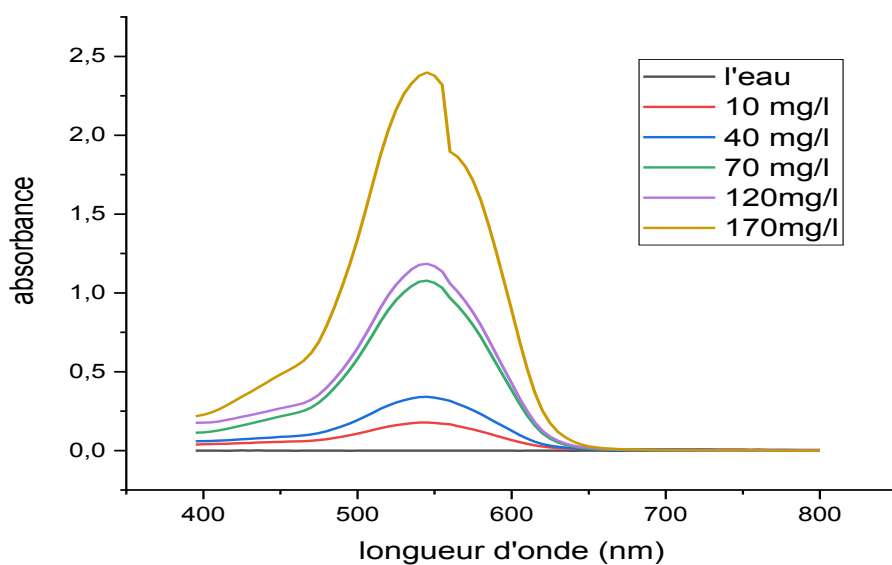


Figure II.7 : Spectres d'absorption UV-visible des ions Cr(VI) à différentes concentrations

II.3.2.1 Courbe d'étalonnage des ions chrome VI

La figure II.8 montre la courbe d'étalonnage reliant l'absorbance à la concentration en ions chrome VI.

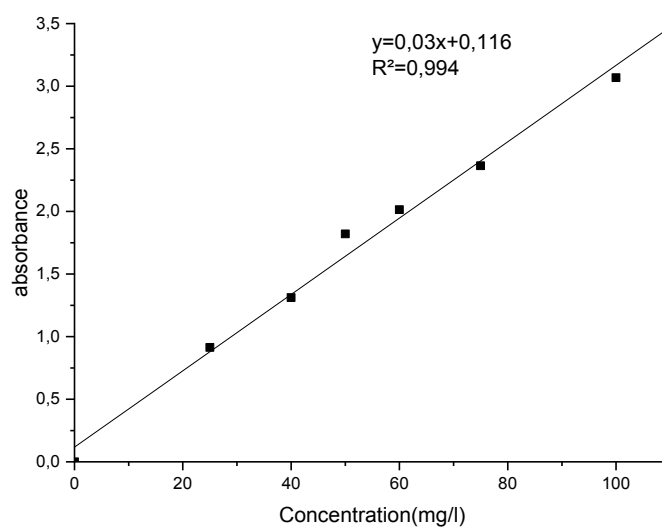


Fig. II.8. Courbe d'étalonnage des cations de chrome (VI)

L'absorbance est représentée par la loi de Beer Lambert exprimée par l'équation suivante :

$$A_{\lambda} = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \varepsilon_{\lambda} \cdot \ell \cdot C. \quad (\text{II.1})$$

Où I/I_0 est la transmittance de la solution (sans unité), A est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité), ε_{λ} est le coefficient d'extinction molaire (en $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température. Cette constante représente une propriété moléculaire fondamentale dans un solvant donné, à une température et une pression donnée. ℓ est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (en cm). C est la concentration molaire de la solution.

II.4. Dispositif expérimental utilisé pour l'adsorption et la photo réduction des ions chrome (VI)

Le mélange de solution de chrome de concentration précise contenant le matériau adsorbant élaboré $\text{AlPO}_4\text{-11}$, SAPO-31 , SAPO-5 ou SAPO-40 est agité dans une cellule à double paroi reliée à un bain thermostaté assurant le maintien à la température désirée durant la réaction d'adsorption.

Le montage expérimental de photo réduction est représenté par la figure II.9, il comprend aussi un réacteur à double paroi en pyrex contenant les matériaux AlPO-n et dérivés dopés de Fe_2O_3 . L'éclairage du réacteur est assuré au moyen d'une lampe en tungstène dont la puissance est de 200 W disposée au-dessus de ce dernier. La commande de la température au milieu réactionnel est maintenue grâce à une circulation d'eau (bain marie).



Figure II.9 : Dispositif expérimental utilisé. (1) bain marie (2) agitateur magnétique (3) réacteur a double paroi et (4) lampe.

II.5. Méthodes de caractérisations utilisées.

Tous les matériaux élaborés ont été caractérisés par les techniques suivantes :

- La diffraction des rayons X (DRX) en utilisant un équipement de type Philips X'Pert Pro, utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre.
- La microscopie électronique à balayage (MEB) en utilisant un appareil de type Jeol JSM 6860, équipé d'un analyseur de spectroscopie d'énergie dispersive (EDS).
- La résonance magnétique nucléaire du solide à angle magique (RMN) en utilisant un équipement de type Bruker DSK de 300 MHz.
- La spectroscopie infrarouge (FTIR) en utilisant un appareil de type GENESIS II MATTSON, avec un nombre de scan égal à 32 et une résolution de 8 cm^{-1} .
- Les analyses thermiques de gravimétrie et différentielle en utilisant un équipement de type Setaram.
- La granulométrie laser en utilisant un équipement mastersizer 2000.

Références bibliographiques

- [1] D. Nibou, H. Mekatel, S. Amokrane, M.Barkat and M. Trari, Adsorption of Zn^{2+} ions onto NaA and NaX zeolites: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies *Journal of Hazardous Materials*. 173, 637-646 (2010).
- [2] E. Demirbasa, M.Kobyab, E.Senturkb, T.Ozkana,. Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. *Water. S.A*, 30 (4) 533-539 (2004).
- [3] Mekatel H., Amokrane S., Benturki A., Nibou D., Treatment of polluted aqueous solutions by Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{+6} , Cd^{2+} and Co^{2+} Ions by ion exchange process using faujasite zeolite, *Proc. Eng.*, 33: 52–57 (2012).
- [4] Barkat M., Nibou D., Chegrouche S., Mellah A., Kinetics and thermodynamics studies of chromium (VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions, *Chem. Eng. Proc. Pro. Intens.* 48 (1), 38-47 (2009).
- [5] Mekatel H., Amokrane S., Bellal B., Trari M., Nibou D., Photocatalytic reduction of Cr (VI) on nanosized Fe_2O_3 supported on natural Algerian clay: characteristics, kinetic and thermodynamic study, *Chem. Eng. J*, 200: 611-618 (2012).
- [6] Barkat M., Chegrouche S., Mellah A., Bensmain B., Nibou D., Boufatit M., Application of Algerian Bentonite in the Removal of Cadmium (II) and chromium (VI) from aqueous solutions, *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Tech.* 4 (04): 210 (2014).
- [7] Aid A., Amokrane S., Nibou D., Mekatel H., Removal of Cr^{6+} , Co^{2+} and Ni^{2+} Ions from Aqueous Solutions by Algerian *Enteromorpha compressa* (L.) Biomass, *World Academy of Science, Engineering and Technology, Inter. J. Ecol. Eng.*, Vol: 11, N°: 11 (2017).

Chapitre III : Résultats et discussion

III. Caractérisation des matériaux élaborés

Dans ce chapitre nous allons présentés les résultats de la caractérisation de tous nos matériaux élaborés par les méthodes hydrothermales et dopages. A cet effet, plusieurs techniques de caractérisations ont été utilisées et ont été déjà citées dans le chapitre II.

III.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

III.1.1. Identification des matériaux $\text{AlPO}_4\text{-11}$, SAPO-31 , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AlPO}_4\text{-11}$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-31}$ et l'oxyde de fer Fe_2O_3

La figure III.1 (a) et (c) montre les diffractogrammes DRX des matériaux $\text{AlPO}_4\text{-11}$ et SAPO-31 synthétisés. Ils sont identifiés comme des structures AEL (Aluminophosphate Eleven) et ATO (Aluminophosphate Thirty One) avec des pics de diffraction dans la gamme de 2θ (5 à 60°), ce qui indique que l'aluminophosphate et le silicoaluminophosphate microporeux ont été bien obtenus. Tous les diffractogrammes DRX sont comparés à ceux donnés dans la collection des diffractogrammes de poudre simulés pour les matériaux microporeux [1].

Les pics de diffraction les plus importants et les plus intenses caractérisant la structure $\text{AlPO}_4\text{-11}$ apparaissent à 2θ : 8° ; 9° ; $20,51^\circ$; $21,9^\circ$; 23° ; 31° et $35,8^\circ$. Ils correspondent à la distance inter réticulaire d_{hkl} de valeurs respectives 10,77; 9,39; 4,32; 4,05; 3,81; 2,86 et 2,49 Å, indiquant une structure orthorhombique avec des paramètres cristallographiques $a = 8,3$ Å, $b = 18,7$ Å et $c = 13,4$ Å.

Concernant le matériau SAPO-31 , les pics de diffraction caractéristiques sont à 2θ : $8,6^\circ$; $20,49^\circ$; $21,26^\circ$; $22,19^\circ$; $23,01^\circ$; $23,31^\circ$; 32° et $35,7^\circ$. Elles correspondent également à la distance inter réticulaire d_{hkl} de valeurs respectives 10,28; 4,33; 4,17; 4,00; 3,9; 3,81; 2,80 et 2,53 Å, indiquant une structure rhomboédrique et de symétrie hexagonale ayant les paramètres cristallographiques $a = 20,8$ Å et $c = 5,0$ Å.

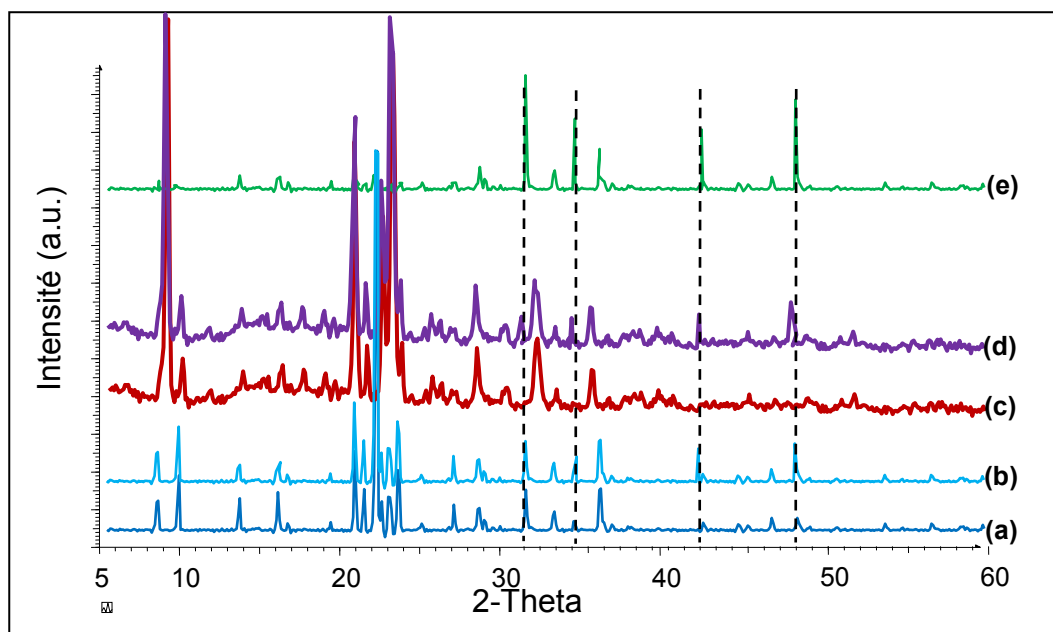


Figure III.1 : Diffractogrammes DRX : (a) et (c) les matériaux $\text{AlPO}_4\text{-11}$ et SAPO-31 synthétisés, (b) et (d) les composites $\text{AlPO}_4\text{-11/Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{SAPO-31/Fe}_2\text{O}_3$ et (e) l'oxyde de fer Fe_2O_3 . Les lignes pointillées indiquent les positions 2θ des pics de diffraction de Fe_2O_3 .

Les diffractogrammes XRD des matériaux composites ou métalloaluminophosphate $\text{AlPO}_4\text{-11/Fe}_2\text{O}_3$ et métalosilicoaluminophosphate $\text{SAPO-31/Fe}_2\text{O}_3$ ont été présentés sur la figure III.1 (b) et (d). Ils indiquent que les matériaux de base conservent leur structure intacte et révèlent les pics de diffraction principaux des matériaux $\text{AlPO}_4\text{-11}$ et SAPO-31 et l'oxyde de fer Fe_2O_3 marqués par des lignes pointillées. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Barquist et al.[12] qui ont rapporté la préparation de composites oxyde de fer/Zeolite Y et oxyde de fer/Y-nano ayant un comportement magnétique. La figure III.1(e) montre le diffractogramme DRX de l'oxyde de fer préparé et identifié comme étant de l'hématite Fe_2O_3 .

III.1.2. Identification des matériaux SAPO-5, Fe₂O₃/SAPO-5 et l'oxyde de fer Fe₂O₃

La figure III.2 (a) et (c) montre les diffractogrammes DRX du matériau A SAPO-5 synthétisé. Il est identifié comme la structure AEF (Aluminophosphate Five) avec des pics de diffraction dans la gamme de 2θ 10 à 60°, ce qui indique que silicoaluminophosphate microporeux a été bien obtenu. Tous les diffractogrammes DRX sont comparés à ceux donnés dans la collection des diffractogrammes de poudre simulée pour les matériaux microporeux [1].

Les pics de diffraction les plus importants et les plus intenses caractérisant la structure SAPO-5 apparaissent à 2θ : 8,7° ; 12,56° ; 16,17° ; 20,29° ; 22,48° ; 25,44° et 31,37°. Ils correspondent à la distance inter réticulaire d_{hkl} de valeurs respectives 10,18; 6,9; 5,44; 4,42; 3,81; 3,62 et 2,87 Å, indiquant une structure hexagonale avec des paramètres cristallographiques $a = 13,8$ Å et $b = 8,6$ Å.

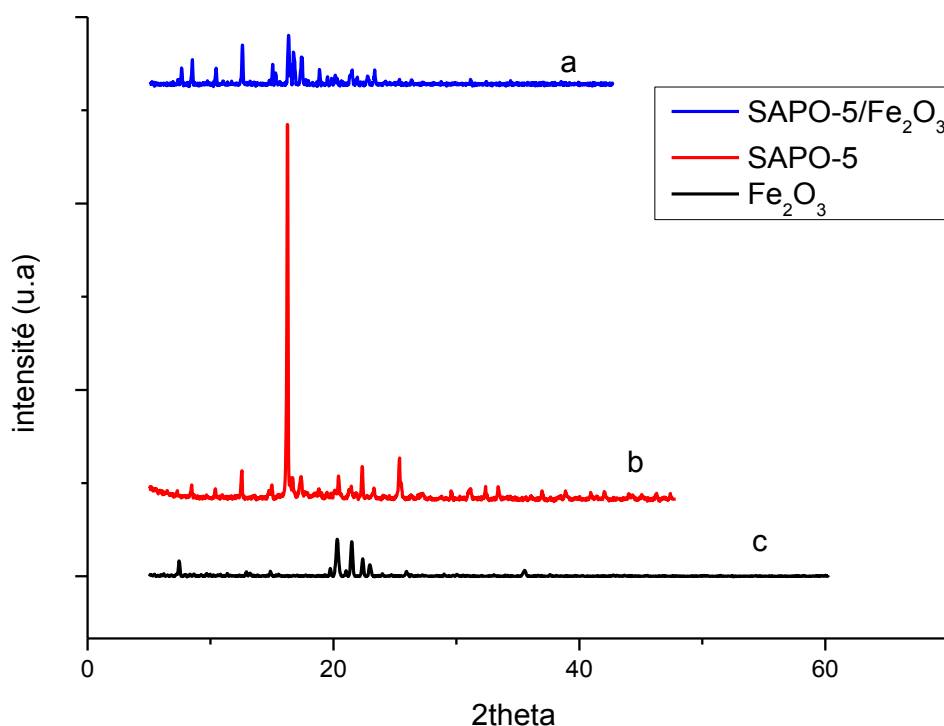


Figure III.2 : Diffractogrammes DRX : (a) les composites SAPO-5/Fe₂O₃ (b) le matériau SAPO-5 et (c) l'oxyde de fer Fe₂O₃ (e).

III.1.3. Identification des matériaux SAPO-40, Fe₂O₃/SAPO-40 et l'oxyde de fer Fe₂O₃

La figure III.3 (a) et (c) montre les diffractogrammes DRX de matériau A SAPO-40 synthétisé. Il est identifié comme la structure AEF (Aluminophosphate forty one) avec des pics de diffraction dans la gamme de 2θ 10 à 60°, ce qui indique que silicoaluminophosphate microporeux a été bien obtenu. Tous les diffractogrammes DRX sont comparés à ceux donnés dans la collection des diffractogrammes de poudre simulée pour les matériaux microporeux [1].

Les pics de diffraction les plus importants et les plus intenses caractérisant la structure SAPO-40 apparaissent à 2θ : 20,39° ; 20,74° ; 22,12° ; 22,08° ; 24,18° ; 29,7° et 36,25° . Ils correspondent à la distance inter réticulaire d_{hkl} de valeurs respectives 4,35 ; 4,27 ; 4,015 ; 3,89 ; 3,67 ; 3,005 ; 2,47 et 2,28 Å, indiquant une structure orthorhombique et ayant les constantes Cristallographiques $a = 21,944 \text{ \AA}$ $b = 13,691 \text{ \AA}$ $c = 14,249 \text{ \AA}$.

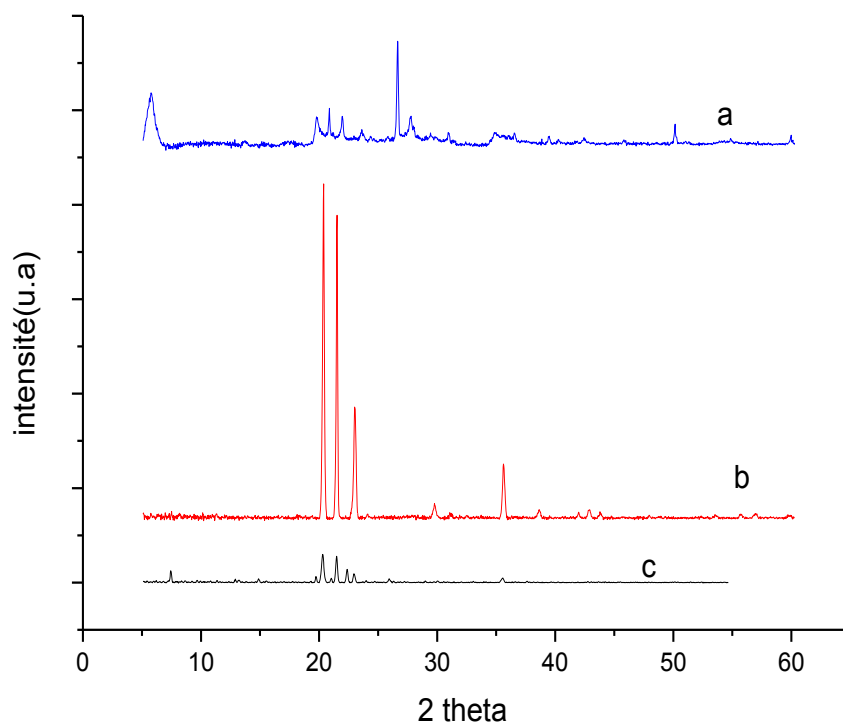


Figure III.3. Diffractogrammes DRX : (a) les composites SAPO-40/Fe₂O₃ (b) le matériau SAPO-40 et (c) l'oxyde de fer Fe₂O₃ (e).

III.2. Caractérisation par Microscopie électronique à balayage

III.2.1. Observation de la morphologie et analyse EDS de l'AlPO₄-11 et SAPO-31

Les particules d'AlPO₄-11 synthétisées ont la forme d'aiguilles allongées d'une longueur moyenne de 20 μm comme le montre la Fig.III.4 (a) obtenue par MEB. En revanche, les particules de SAPO-31 sont obtenues sous la forme d'une sphère de dimension moyenne de 20 μm (Fig.III.4 (b)).

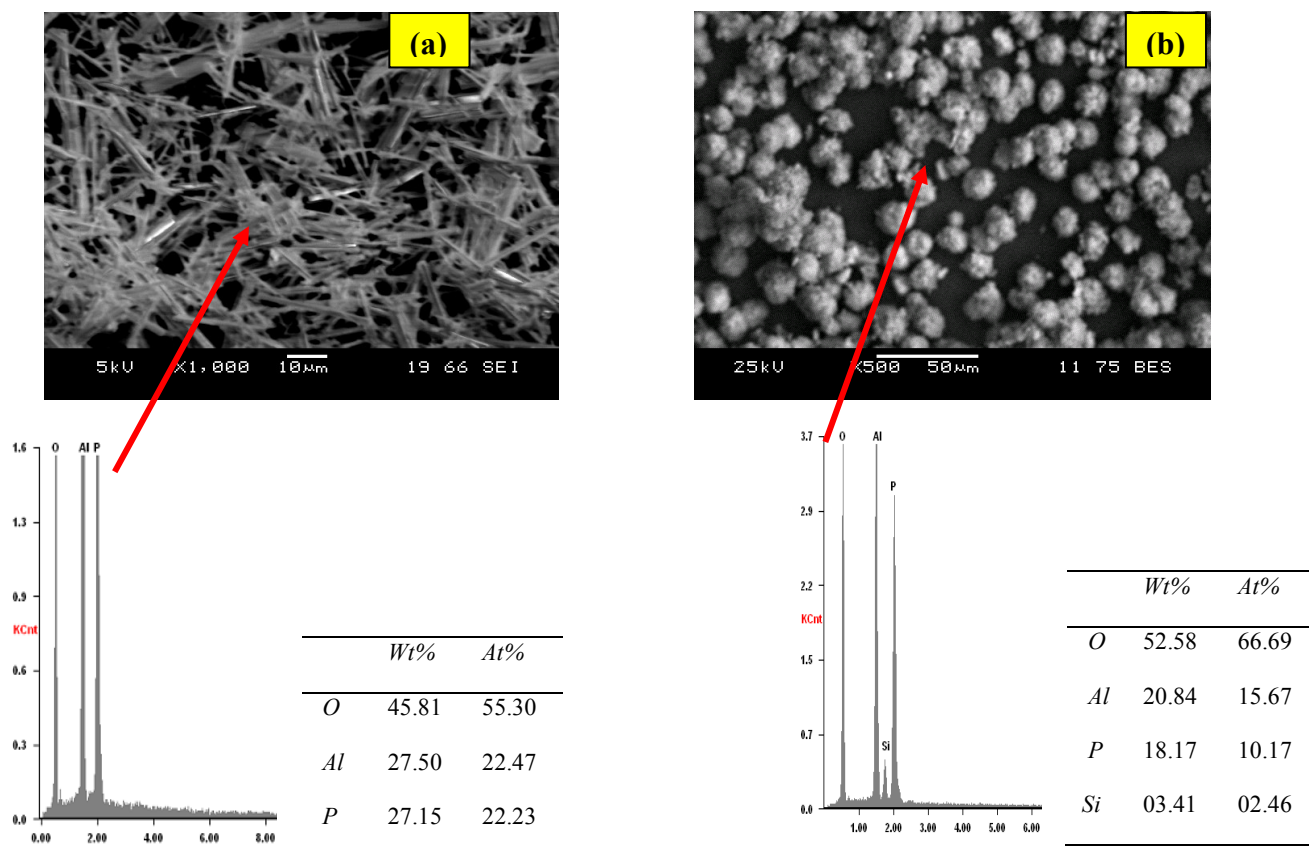


Figure III.4: Micrographies MEB et spectres d'énergie EDS de AlPO₄-11 (a) et SAPO-31(b)

Comme rapporté dans la littérature [2,3], les particules de SAPO-31 sont obtenues sous sphériques en l'absence d'ions fluorure. Cependant, les grains de SAPO-31 sont obtenus sous forme d'aiguilles en milieu fluoré. C'est le cas de l'AlPO₄-11 où la forme de ces particules est clairement en forme de bâtonnets ou d'aiguilles. Les ions fluor jouent également le rôle de solvant comme l'eau en permettant la mobilité des espèces actives issues de la dissolution de la phase amorphe (gel) et leur disposition autour de l'agent structurant pour donner la forme cristalline.

Comme le montre la Fig.III.4, les résultats de l'analyse EDS confirment bien la présence des principaux éléments (Al, Si et P) des structures synthétisées.

III.2.2. Observation de la morphologie et analyse EDS de SAPO-5 et SAPO-40 et leurs composites à base de Fe_2O_3

Les micrographies MEB et spectres EDS des matériaux composites élaborés $\text{AlPO}_4\text{-11/Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SAPO-31/Fe}_2\text{O}_3$ et Fe_2O_3 sont montrés par la Fig.III.5. Ces résultats confirment bien la présence des particules d'hématite dans les matériaux élaborés $\text{AlPO}_4\text{-11}$ et SAPO-31 et que celle-ci est bien dispersée dans leurs structures.

Les résultats de l'analyse EDS confirment la présence des principaux éléments (Al et P) de la structure synthétisée ainsi la présence d'oxyde de fer incorporé par la méthode d'imprégnation (Fig.III.5(b) et (c)).

De même, la Fig.III.6 montre les micrographies MEB et spectres EDS des matériaux élaborés SAPO-5 et composite $\text{SAPO-5/Fe}_2\text{O}_3$. Les cristaux du SAPO-5 synthétisés ont une forme de chou-fleur (Fig.III.6(a)) avec des bâtonnets dont la longueur moyenne est de 50 μm . Il semble que les particules de l'oxyde de fer recouvrent toute la surface du SAPO-5 comme le montre le Fig.III.6(b).

Les micrographies MEB et spectres EDS du matériau SAPO-40 et celui du composite $\text{SAPO-40/Fe}_2\text{O}_3$ sont montrés par la Fig.III.7. Les cristaux du SAPO-40 ont une forme de bâtonnets (Fig.III.7(a)) et une longueur moyenne de 2 à 3 μm . Les particules de l'oxyde de fer recouvrent aussi toute la surface du SAPO-40 comme le montre le Fig.III.7(b).

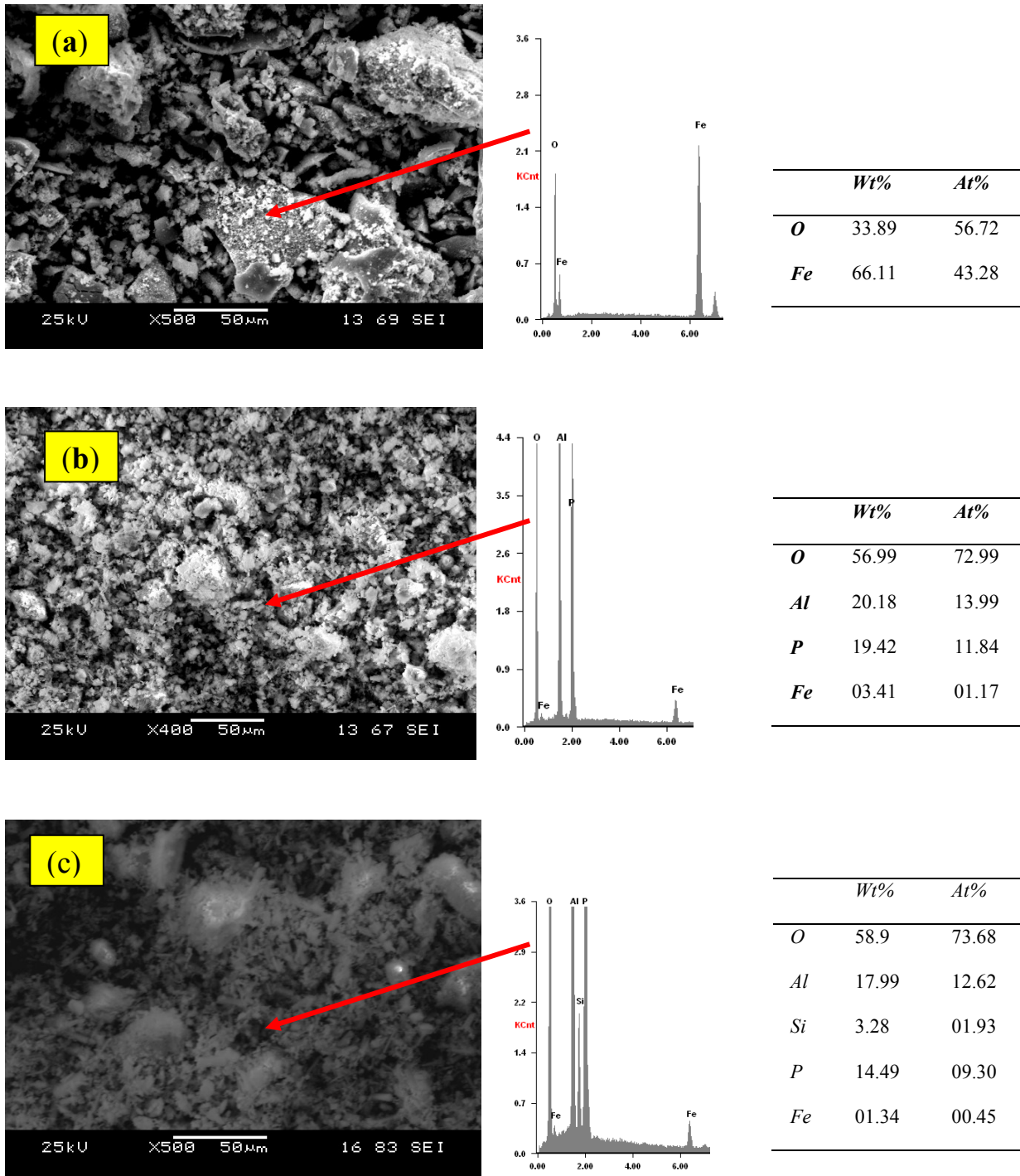


Figure III.5 : Micrographies MEB et spectres d'énergie EDS de (a) : Fe₂O₃, (b) : AlPO₄-11/Fe₂O₃ et (c) : SAPO-31/Fe₂O₃

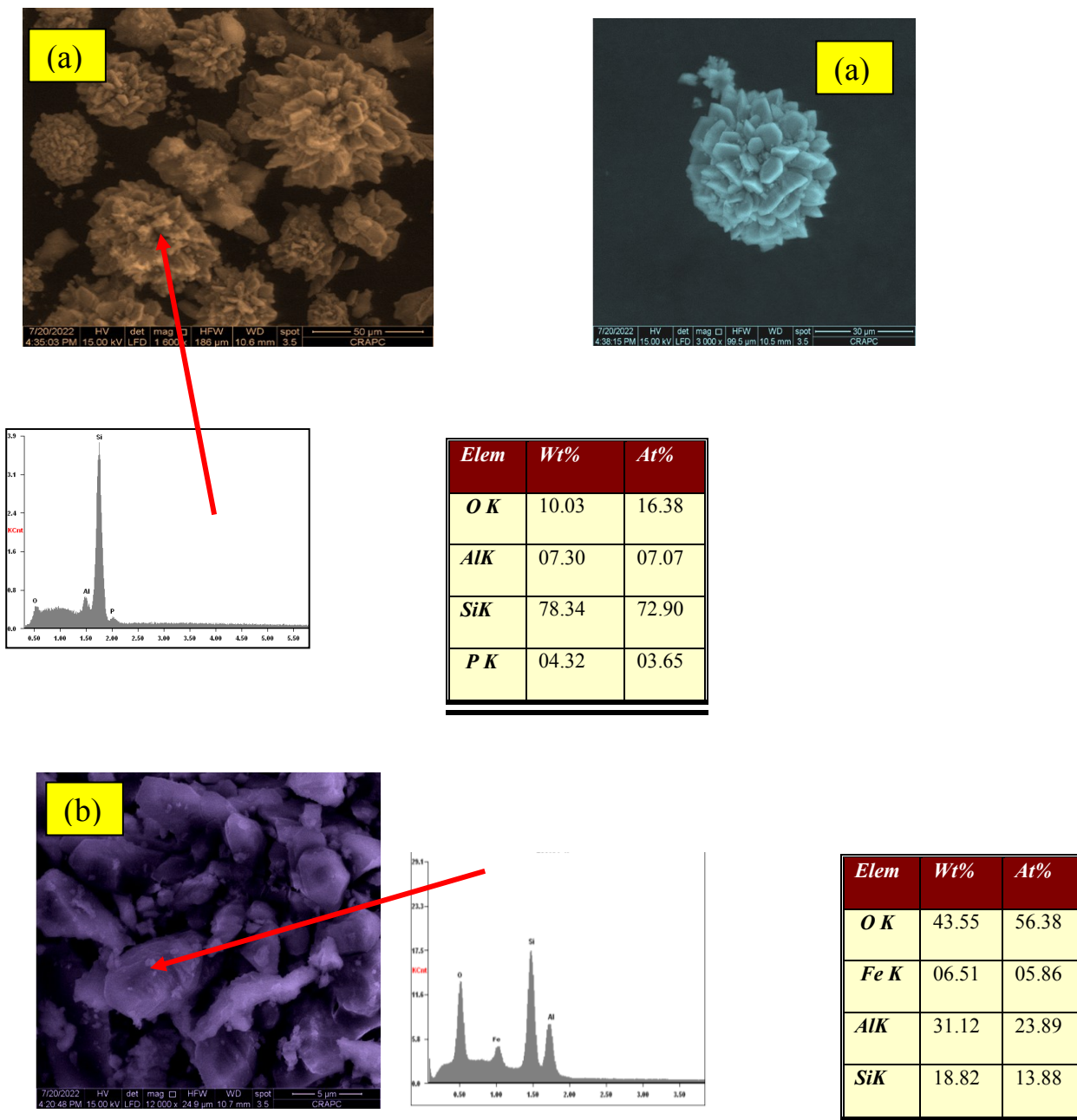


Figure III.6 : Micrographies MEB et spectres d'énergie EDS des matériaux (a) : SAPO-5 et (b) : Fe₂O₃/SAPO.5

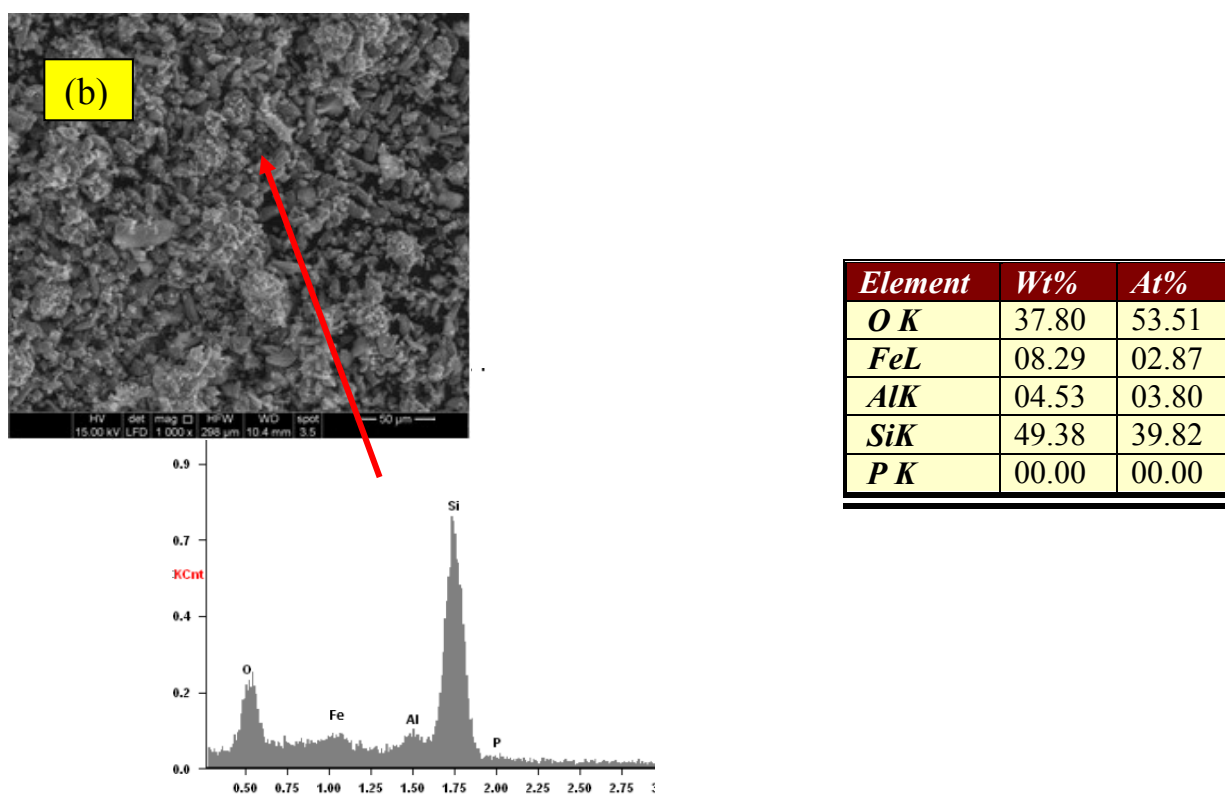
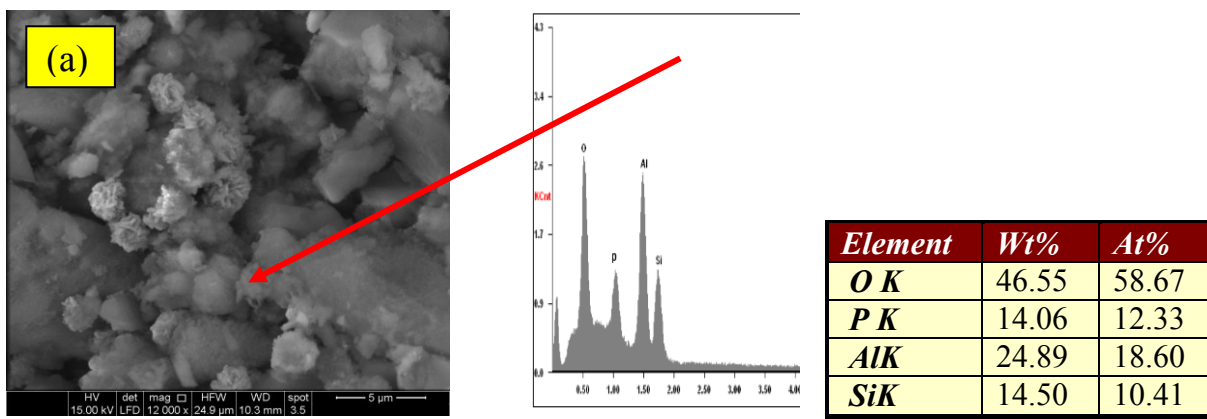
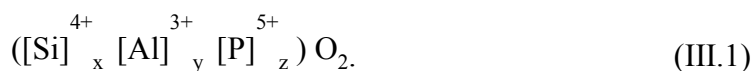


Figure III.7 : Micrographies MEB et spectres d'énergie EDS des matériaux (a) : SAPO-40 et (b) : Fe₂O₃/SAPO.40

Les compositions finales de tous les matériaux obtenus sont présentées sous forme anhydre TO₂ et leurs charges ont été déterminées par rapport au cadre de la structure TO₂ (Tableau III.1.). La génération de la charge négative par le tétraèdre TO₂ (T = Al, P) a été rapportée par E.M. Flanigen et al. [4,11].

La charge de la charpente par TO₂ d'un matériau à base d'aluminophosphate est déterminée à partir de sa composition exprimée sous forme d'oxyde :



La charge/ TO_2 est alors égale à $4(x) + 3(y) + 5(z) + 2(-2)$ où x , y et z sont les fractions molaires de Si, Al et P respectivement ($x + y + z = 1$).

Le tableau III.1 regroupe les compositions finales et charges/ TO_2 des matériaux anhydres élaborés.

Tableau III.1 : Compositions finales et charges/ TO_2 des matériaux anhydres élaborés

Echantillon	Composition	Charge/ TO_2
$\text{AlPO}_4\text{-11}_4$	$\text{Al}_{0.5049} \text{P}_{0.4950} \text{O}_2$	- 0.0103
$\text{AlPO}_4\text{-11}/\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_{0.0792} \text{Al}_{0.4691} \text{P}_{0.4515} \text{O}_2$	- 0.0976
SAPO-31	$\text{Si}_{0.0803} \text{Al}_{0.4283} \text{P}_{0.4911} \text{O}_2$	- 0.0640
SAPO-31/ Fe_2O_3	$\text{Fe}_{0.0361} \text{Si}_{0.0894} \text{Al}_{0.3905} \text{P}_{0.4849} \text{O}_2$	- 0.1269
SAPO-5	$\text{Si}_{0.8708} \text{Al}_{0.08114} \text{P}_{0.0048} \text{O}_2$	-0.2246
SAPO-5/ Fe_2O_3	$\text{Fe}_{0.1152} \text{Si}_{0.333} \text{Al}_{0.5506} \text{P}_{0.4849} \text{O}_2$	-0.6712
SAPO-40	$\text{Si}_{0.271} \text{Al}_{0.0656} \text{P}_{0.263} \text{O}_2$	-1.4042
SAPO-40/ Fe_2O_3	$\text{Fe}_{0.1332} \text{Si}_{0.7938} \text{Al}_{0.0728} \text{P}_{0.4849} \text{O}_2$	-0.3418

En ce qui concerne la charge/ TO_2 de l' $\text{AlPO}_4\text{-11}$, elle présente une valeur négative de - 0,0103. La charge tend vers zéro, ce qui concorde avec la charge neutre de la structure $\text{AlPO}_4\text{-11}$ où il existe un équilibre entre les éléments Al et P [5-6].

D'autre part, le matériau composite $\text{AlPO}_4\text{-11}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ présente une charge négative/ TO_2 significativement plus élevée que celle des matrices basiques $\text{AlPO}_4\text{-11}$ (- 0.0103), indiquant que les oxydes de fer sont responsables de cette augmentation de la charge/ TO_2 de leurs surfaces. Les propriétés de surface acides sont nécessaires dans les réactions de catalyse hétérogène et notamment la réaction de réduction des ions chrome Cr(VI) sur les matériaux composites à base de Fe_2O_3 [13-18].

Les résultats de l'analyse EDS confirment tous la présence des principaux éléments qui constituent les matériaux aluminophosphates et dérivés (Si, Al et P).

La substitution du silicium dans le réseau cristallin d' AlPO_4 afin d'élaborer un silicoaluminophosphate pourrait avoir lieu selon le mécanisme suivant :

Le Silicium remplace le Phosphore selon :



Où R^+ est un cation organique ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$) utilisé comme structurant organique.

Après calcination des matériaux silicoaluminophosphates SAPO-31, SAPO-5 ou SAPO-40, la charge compensatrice du cation R^+ donne un proton attaché à la charpente de la structure sous forme de liaisons des groupements $-\text{OH}$ (Eq.III.2).

III.3. Caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN) des matériaux AlPO_4 -11 et SAPO-31

Les noyaux d'aluminium et de phosphore jouent un rôle important dans la caractérisation de matériaux solides cristallisés par la technique de résonance magnétique nucléaire (RMN) de solide à angle magique (MAS) (Magic angle spinning). Ces noyaux constituent, en général, le cadre de base TO_2 du matériau AlPO_4 -11 qui est formé de plusieurs séquences alternées de tétraèdres AlO_4 et PO_4 . [7-8-9] comme indiqué en partie théorique.

La structure de l' AlPO_4 -11 contient deux noyaux ^{27}Al et ^{31}P dont l'abondance est de 100%. Les spectres RMN solides du noyau ^{31}P montrent généralement deux gammes de déplacements chimiques symétriques (δ) de -14 à -35 ppm (par rapport à H_3PO_4 à 85% comme source de référence) attribuées aux unités de tétraèdres PO_4 dans la structure du matériau [10-11].

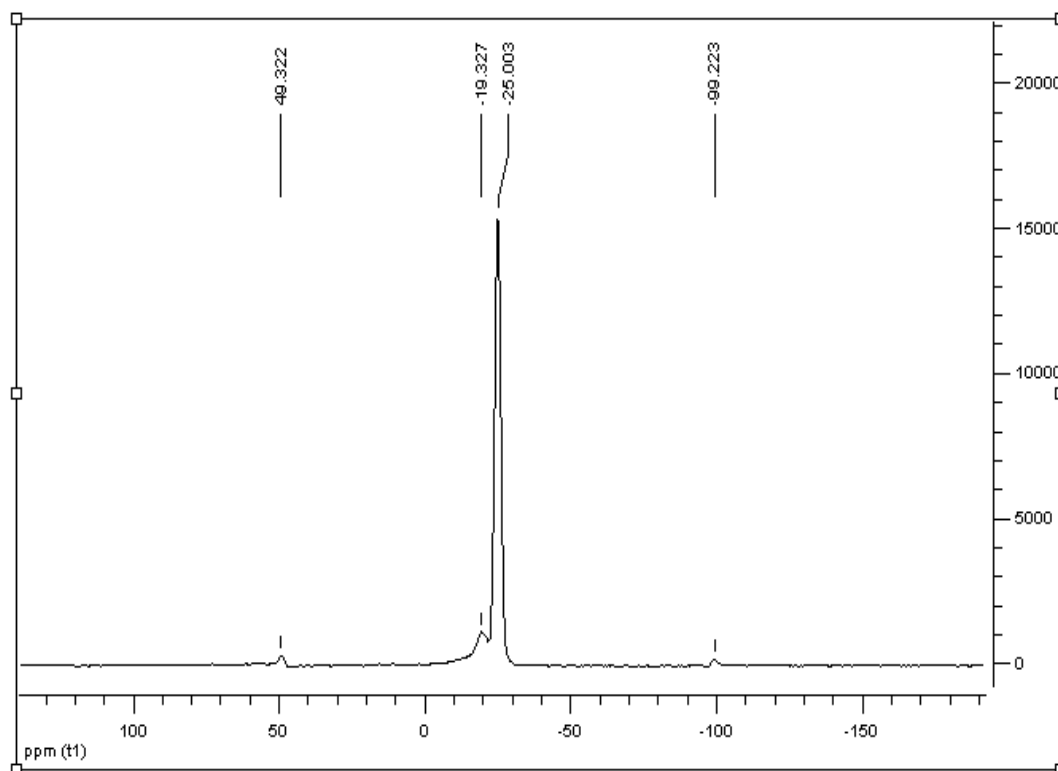


Figure III.8 : Spectre RMN solide du noyau ^{31}P de l' AlPO_4 -11 synthétisé.

La figure III.8 montre le spectre RMN solide du noyau ^{31}P de matériau AlPO_4 -11 synthétisé. Nous observons pour l'échantillon AlPO_4 -11 un déplacement chimique (δ) d'environ -25.003 ppm attribué aux unités de tétraèdres PO_4 dans la structure avec un environnement tétraédrique $\text{P}(\text{OAl})_4$. Les deux pics RMN apparaissant symétriquement par rapport à (δ) du noyau ^{31}P de (-25,003 ppm) ont des déplacements chimiques de 49,322 et -99,223 ppm. Ces derniers sont également attribués au même noyau ^{31}P et sont dus à cause de sa très haute rotation à la fréquence de 121,5 MHz. Le pic RMN à -19,327 ppm est également attribué aux unités des sites octaédriques $\text{P}(\text{OAl})_4(\text{OH})_2$ en raison des groupes OH de l'eau adsorbée lors de la synthèse hydrothermale [2].

Les spectres RMN du solide des noyaux ^{27}Al sont très complexes et peuvent présenter des déplacements chimiques importants et asymétriques (δ) dus aux interactions quadripolaires du noyau ^{27}Al . Ceci résulte d'une distorsion importante des tétraèdres AlO_4 causée par l'interaction de molécules structurantes organiques ou d'eau piégée dans les cavités de la structure du matériau. Les déplacements chimiques (δ) des noyaux de ^{27}Al , attribués aux unités de coordination tétraédriques de l'aluminium Al, couvrent généralement la plage de 29

à 46 ppm (par rapport à $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ comme source). D'autre part, les atomes d'aluminium de coordination octaédrique présentent des déplacements chimiques dans une gamme variant de -7 à -23 ppm.

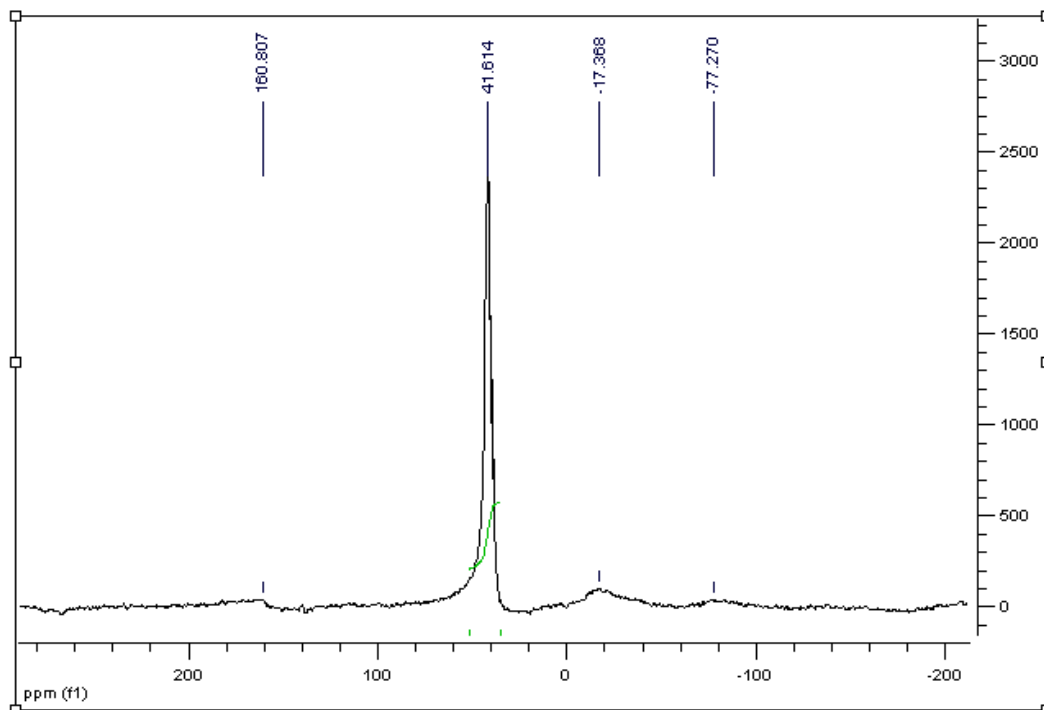


Figure III.9 : Spectre RMN solide du noyau ^{31}Al dans AlPO_4 -11 synthétisé.

La figure III.9 montre les spectres RMN solides du noyau ^{31}Al dans des matériaux synthétisés AlPO_4 -11. Le déplacement chimique (δ) des noyaux ^{27}Al de apparaît à 41,614 ppm, indiquant des unités de coordination tétraédriques de l'aluminium [6]. Comme le montre la figure III.9, le déplacement chimique de l'aluminium de coordination octaédrique apparaît à -17,368 ppm pour le matériau AlPO_4 -11. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par la littérature [6,10-11].

La figure III.10 montre le spectre RMN solide du noyau ^{31}P de SAPO-31 synthétisé. De même, le spectre RMN solide du noyau ^{31}P du matériau SAPO-31 présente les mêmes types de déplacements chimiques que celui de l' AlPO_4 -11. Le déplacement chimique (δ) de -25,280 ppm est attribué aux unités de tétraèdres PO_4 dans la structure avec un environnement tétraédrique $\text{P}(\text{OAl})_4$. Les pics symétriques de la RMN du noyau ^{31}P apparaissent à (δ) à 51,529 et -104,988 ppm. En outre, nous observons un pic RMN entre -13,589 ppm. Comme l'échantillon SAPO-31 contient des noyaux de silicium associés à ceux du phosphore et de l'aluminium, les atomes de phosphore appartenant à la structure peuvent également former des

environnements octaédriques $P(OAl)_4(O Si)_2$ [2,11]. Par conséquent, le pic RMN à -13,589 ppm sera attribué aux unités de tétraèdres PO_4 hexacoordonnés (sites octaédriques).

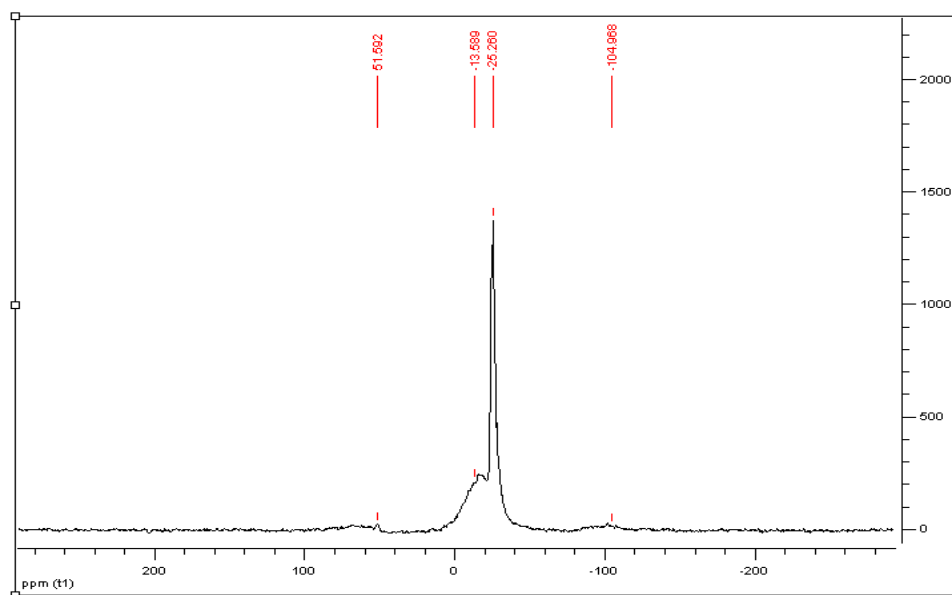


Figure III.10 : Spectre RMN solide du noyau P^{31} de SAPO-31 synthétisé.

La figure III.11 montre le spectre RMN solide du noyau ^{27}Al de matériau synthétisé SAPO-31. Le déplacement chimique (δ) des noyaux ^{27}Al apparaît à 41,612 ppm, indiquant des unités de coordination tétraédriques de l'aluminium [6]. Comme le montre la figure III.11, les déplacements chimiques de l'aluminium de coordination octaédrique apparaissent à -17,392 ppm pour le matériau SAPO-31 respectivement. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par la littérature [2,10-11].

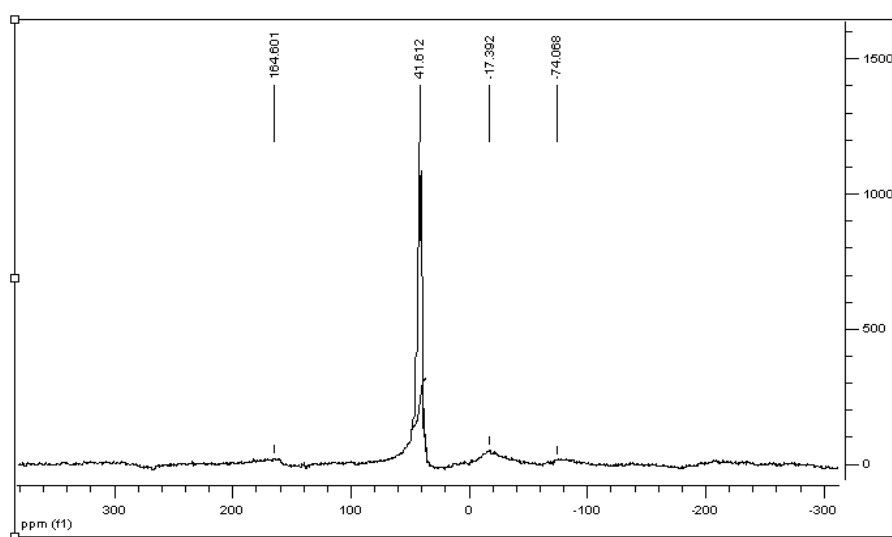


Figure III.11 : Spectre RMN solide du noyau ^{31}Al de SAPO-31 synthétisé.

Le spectre RMN solide du noyau ^{29}Si montre quatre unités structurales du type $\text{Si}(\text{OSi})_{4-n}(\text{OAl})_n$, conventionnellement désignées par $\text{Si}[n\text{Al}]$, avec $n = 0$ à 4 dans les matériaux silicoaluminophosphates [11]. Chaque unité structurale donne également un déplacement chimique (δ) par rapport à une référence de tétra méthyle silane de départ $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ et apparaissent dans la gamme de - 70 à - 175 ppm. La figure III.12 montre le spectre RMN solide des noyaux de ^{29}Si du matériau SAPO-31 synthétisé.

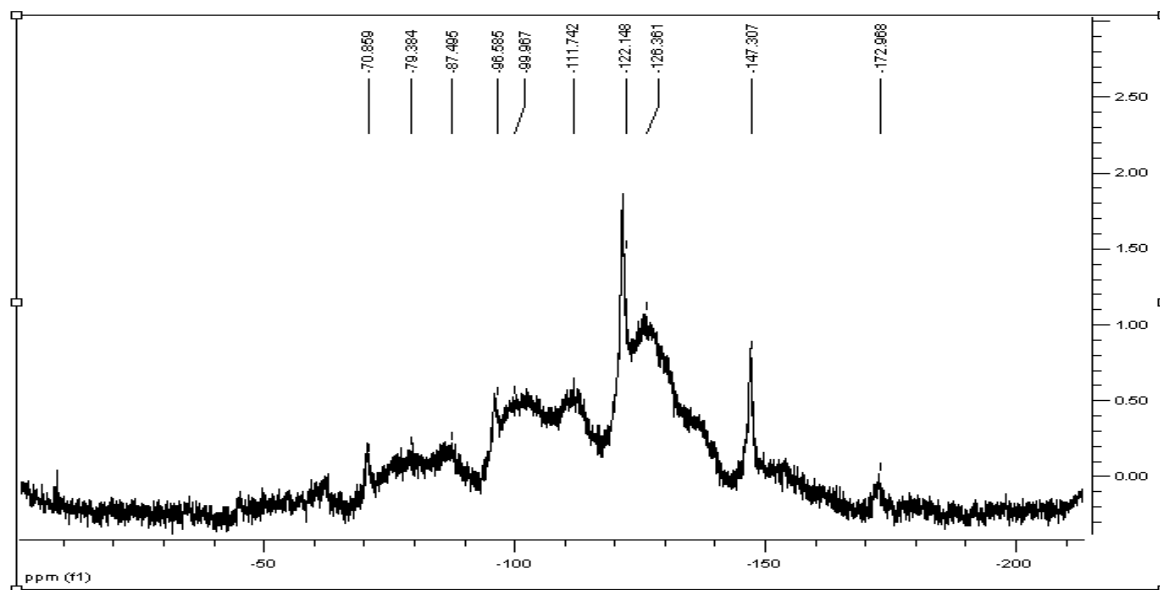


Figure III.12 : Spectre RMN solide du noyau ^{29}Si du SAPO-31 synthétisé.

La figure III.12 montre cinq pics RMN correspondant aux atomes de silicium entourés de 0, 1, 2, 3 et 4 atomes d'aluminium et des déplacements chimiques allant de - 172,968 à -70,859 ppm sont observés et attribués comme suit:

- site chimique (coordination) Si (0Al) autour de -172.968 ppm,
- site chimique (coordination) Si (1Al) autour de -147.307 ppm,
- site chimique (coordination) Si (2Al) autour de -122.148 et -128.361 ppm,
- site chimique (coordination) Si (3Al) autour de -96.585 ; - 99.967 et -111.742 ppm,
- site chimique (coordination) Si (4Al) autour de -70.859 ; -75.543 ; -79.384 et -87.495 ppm,

Cependant, nous remarquons que les intensités des signaux RMN du ^{29}Si dans l'échantillon SAPO-31 ne sont pas intenses. Ceci est directement lié à la concentration relative des unités $\text{Si}(n\text{Al})$ présentes dans sa structure. En effet, les travaux de G. Engelhardt et al.[9] ont montré l'existence de ce type de corrélation sur des matériaux à base de faujasites X et Y avec différents rapports molaires Si/Al. L'augmentation de ce rapport entraîne une diminution

des intensités des signaux des unités Si(nAl) riches en aluminium. Par contre, dans le cas contraire, une augmentation des intensités des signaux Si(nAl) pauvres en aluminium sera observée [10-11].

De plus, la composition chimique de SAPO-31 déterminée par EDS (Figure III.5) montre clairement que cet échantillon est riche en aluminium.

III.4. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie des matériaux élaborés AlPO₄-11 et SAPO-31

L'analyse de thermogravimétrie (ATG) du matériau AlPO₄-11 effectuée sous courant d'hélium est montrée par la figure III.13. Cette figure révèle une perte de masse totale d'environ 1,3 % à 900°C. De 50°C jusqu'à 150°C, la perte de masse (environ 0.05%) est attribuée au départ des molécules d'eau physisorbées. A 400°C, la perte de masse est d'environ 0,9 % et attribuée dans ce cas à la désorption des molécules d'eau occluses dans les canaux de l'AlPO₄-11. A 520°C, la perte de masse est d'environ 1,1 % et attribuée à la désorption des molécules de structurant organique (C₆H₁₅N).

Le diagramme ATD montre une série de pics endothermiques. Les pics de 50 à 180°C sont attribués à la déshydratation de l'AlPO₄-11. Le pic endothermique entre 250 à 420 est attribué aussi à la déshydratation complète du matériau et au départ du structurant organique. Les derniers pics sont endothermiques de 420 à 850°C caractérisent la décomposition du structurant organique.

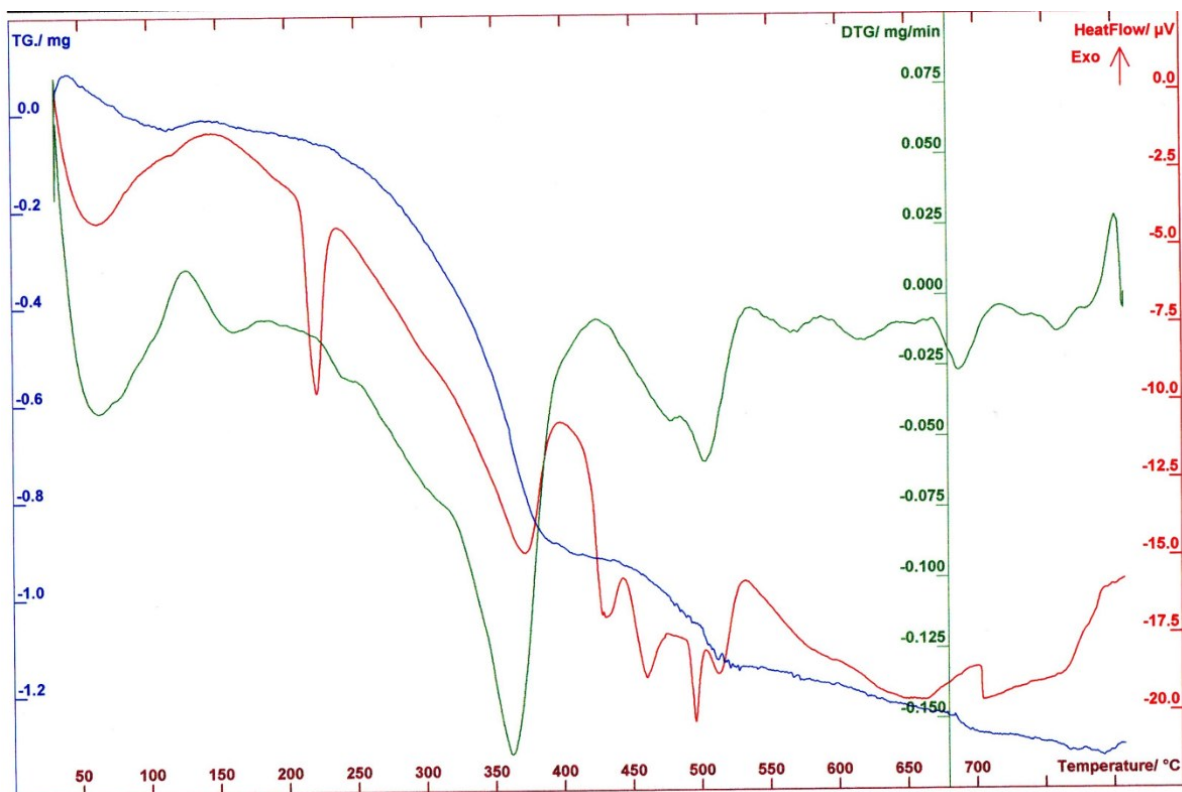


Figure III.13 : Diagrammes ATG/ATD du matériau élaboré AlPO_4 -11.

L'analyse de thermogravimétrie (ATG) du matériau SAPO-31 effectuée sous courant d'hélium est montrée par la figure III.14. Cette figure révèle une perte de masse totale d'environ 2,8 % à 900°C. Une perte de masse (environ 0,75%) est enregistrée jusqu'à 250°C. Elle est attribuée au départ des molécules d'eau physisorbées. Par contre celle enregistrée à 450°C (environ 2 %), correspond à la désorption des molécules d'eau et matière organique occluses dans les canaux du SAPO-31.

Le diagramme ATD montre trois faibles pics endothermiques. Le premier est attribué à la déshydratation du SAPO-31. Le deuxième est attribué aussi à la déshydratation complète du matériau et au départ du structurant organique. Quant au dernier, il caractérise la décomposition du structurant organique. Le matériau SAPO-31 manifeste une stabilité jusqu'à 900°C.

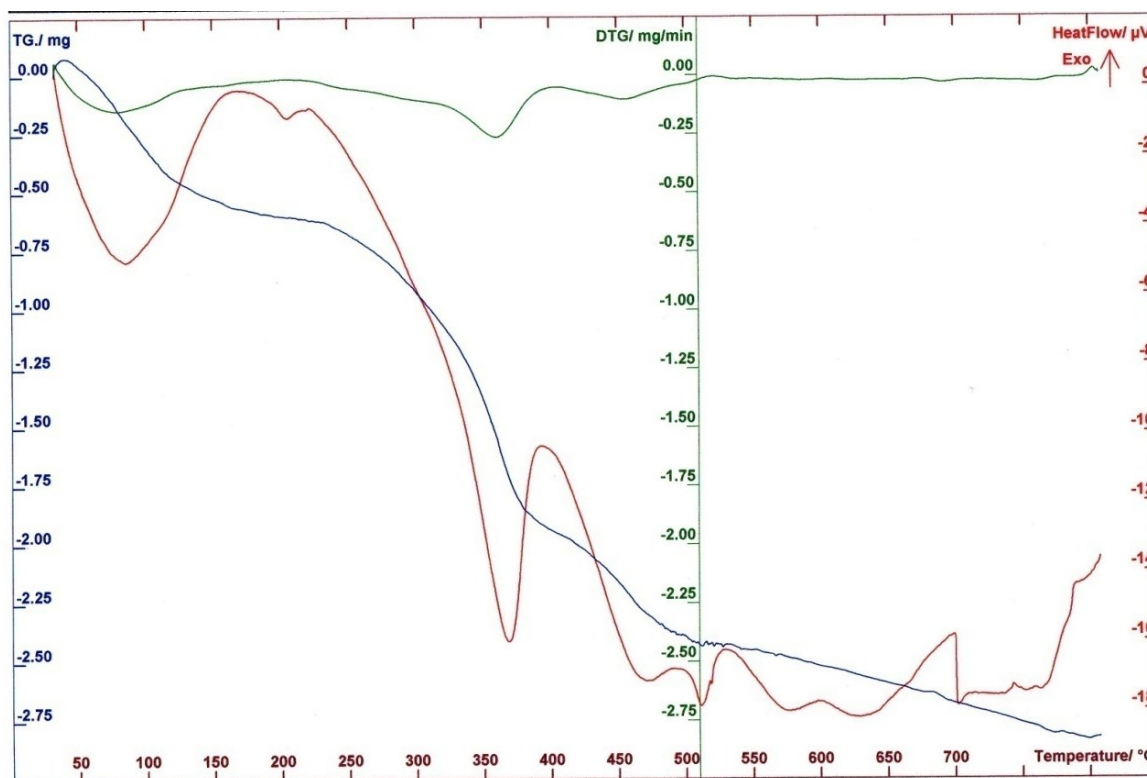


Figure III.14 : Diagrammes ATG/ATD du matériau élaboré SAPO-31.

III.5. Caractérisation des matériaux élaborés $\text{AlPO}_4\text{-11}$, SAPO-31 et SAPO-5 par spectroscopie infrarouge

La caractérisation des échantillons élaborés par spectroscopie infrarouge a été réalisée à une fréquence allant de 400 à 4000 cm^{-1} . Les résultats sont illustrés par les figures III.15 à III.17.

La caractérisation FTIR du matériau $\text{AlPO}_4\text{-11}$ (Fig.III.15) met en évidence les bandes d'adsorption correspondant aux vibrations des différentes liaisons suivantes :

- * 3292 cm^{-1} ; 3104 cm^{-1} : vibration d'élongation des groupements OH de type P-OH-Al
- * $1262,6\text{ cm}^{-1}$: vibrations des liaisons CH_3 dues à la présence du structurant organique (Dipropylamine) ;
- * $1593,6\text{ cm}^{-1}$: vibration due à la présence de molécule d'eau ;
- * 735 cm^{-1} ; $625,1\text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation symétrique interne de type Al-O ;
- * $560,8\text{ cm}^{-1}$; $587,5\text{ cm}^{-1}$: vibrations attribuées aux liaisons P-O ;
- * $435,6$: vibration des ouvertures des pores.

Toutes ces bandes observées sont en accord avec celles caractéristiques des aluminophosphates obtenues par d'autres auteurs [3,6-7].

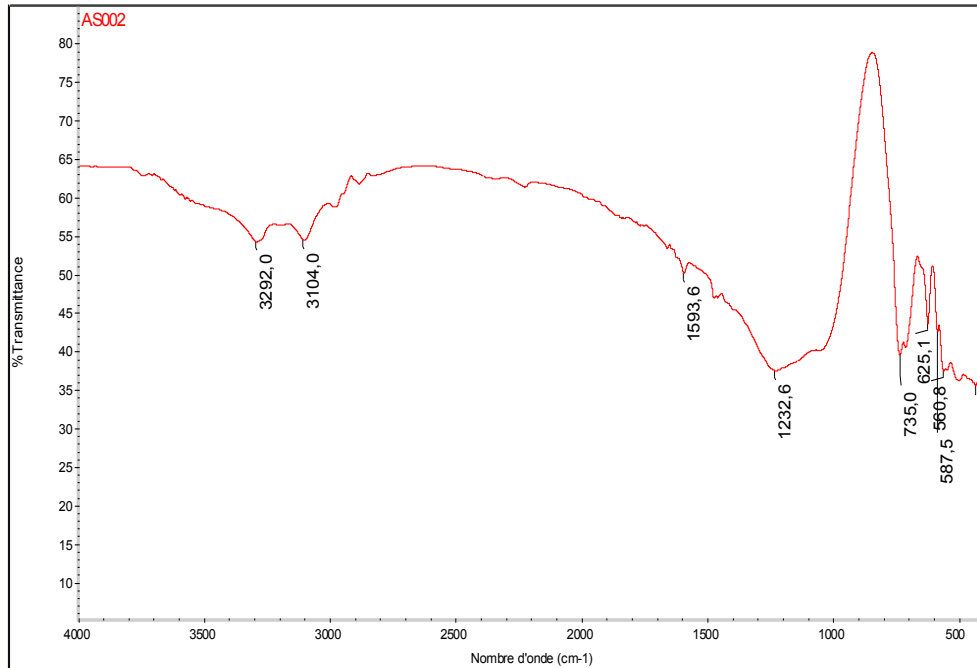


Figure III.15 : Spectre infrarouge de l'AlPO₄-11

Pour le matériau SAPO-31, on observe les bandes d'adsorption correspondantes aux vibrations des différentes liaisons(Fig.III.16) :

- * 3736,6 cm⁻¹ ; 3708,5 cm⁻¹ : vibration d'élongation d'intensité faible des groupements OH de type Si-OH-Al
- * 3325 cm⁻¹ : vibration d'élongation de type P-OH-Al ;
- * 1661,2 cm⁻¹ ; 1626,8 cm⁻¹ : vibration de faible intensité due à la présence des molécules d'eau
- * 1383,8 cm⁻¹ : vibrations des liaisons CH₃ dues à la présence du structurant organique (dipropylamine) utilisé lors de la synthèse ;
- *1120,9 cm⁻¹ : vibration d'élongation symétrique interne de type Si-O ;
- *730,2 cm⁻¹ : vibration d'élongation symétrique interne de type Al-O ;
- * 629,4 cm⁻¹ : vibrations attribuées aux liaisons P-O ;
- *480,5 cm⁻¹ : vibration des ouvertures des pores.

Toutes ces bandes sont aussi en concordance avec celles observées dans les silicoaluminophosphates par d'autres auteurs [7,11].

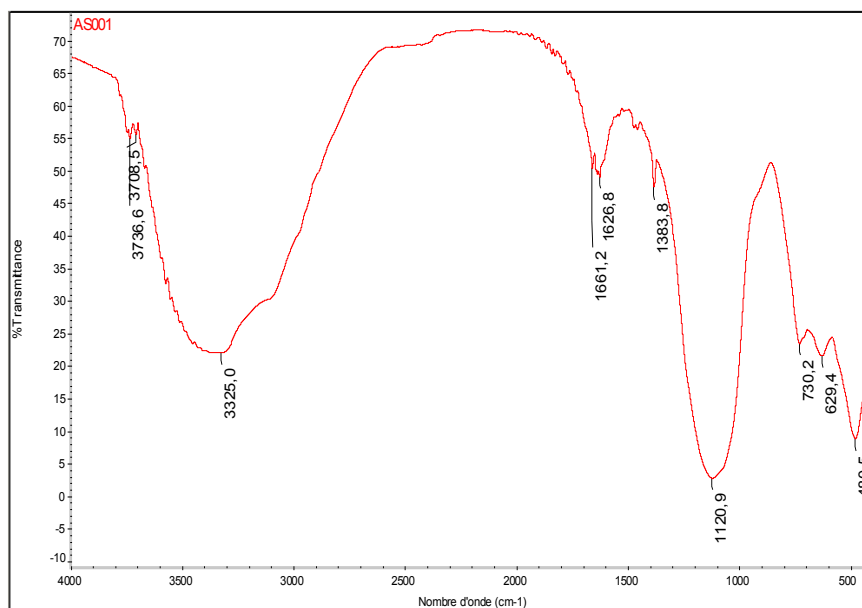


Figure. III.16 : Spectre infrarouge du SAPO-31

De même, les bandes d'adsorption infrarouge du matériau SAPO-5 sont attribuées aux vibrations des différentes liaisons qui existent dans sa structure (Fig.III.17) :

- * 1600 cm^{-1} : vibration de faible intensité due à la présence des molécules d'eau
- * $1064,14\text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation symétrique interne de forte intensité de type Si-O
- * $711,15\text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation symétrique interne aussi de forte intensité de type Al-O
- * 635 cm^{-1} : vibration de très faible intensité attribuée aux liaisons P-O ;
- * $458,65\text{ cm}^{-1}$: vibration des ouvertures des pores.

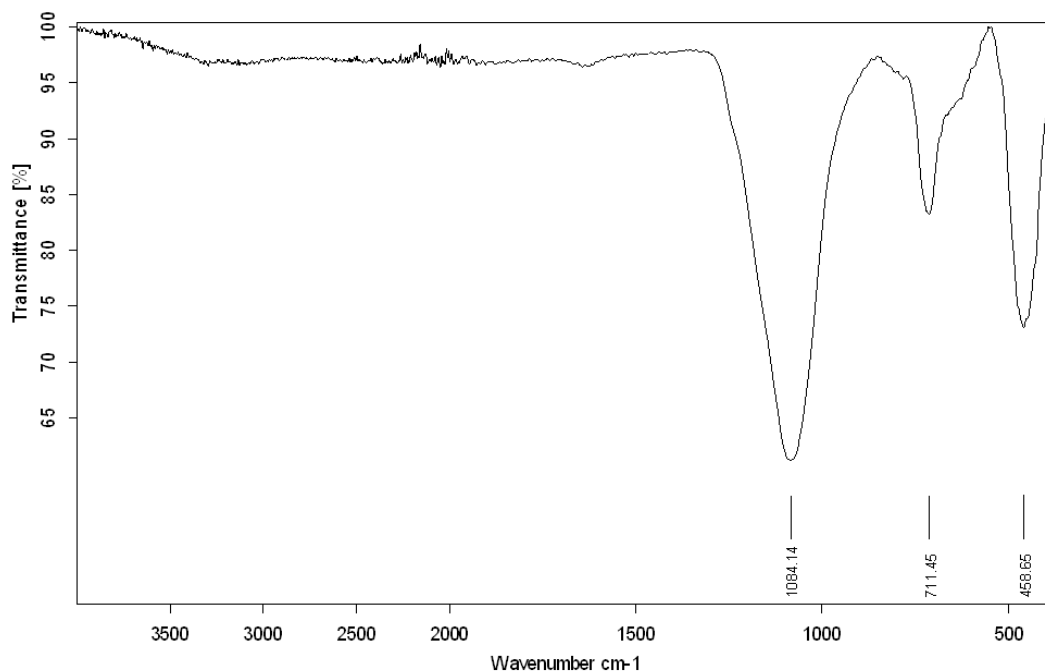


Figure. III.17 : Spectre infrarouge du SAPO-5

Nous remarquons dans le spectre infrarouge du SAPO-5 l'absence des bandes de vibration d'élongation des groupements OH de type Si-OH et aussi celles des molécules d'eau. Ceci peut s'expliquer par le comportement hydrophobe du matériau SAPO-5.

III.6. Répartition granulométrique et surface spécifique des matériaux élaborés

Les figures III.18 à III.20 présentent la répartition granulométrique cumulative des particules des poudre élaborés $\text{AlPO}_4\text{-11}$, SAPO-31, SAPO-5 obtenues par granulométrie laser. À partir de la distribution granulométrique, trois diamètres caractéristiques peuvent être déterminés à savoir D_{10} , D_{50} et D_{90} .

Nous notons que D_{50} est le diamètre pour lequel 50% des particules (en nombre ou bien en volume) sont plus petites à ce diamètre, il représente la taille moyenne des particules. D_{10} et D_{90} sont définis de la même manière et caractérisent la taille des fractions les plus fines et les plus grossières, respectivement. On peut diviser la courbe de l' $\text{AlPO}_4\text{-11}$ obtenue en trois populations essentielles à savoir (Tableau.III.2) :

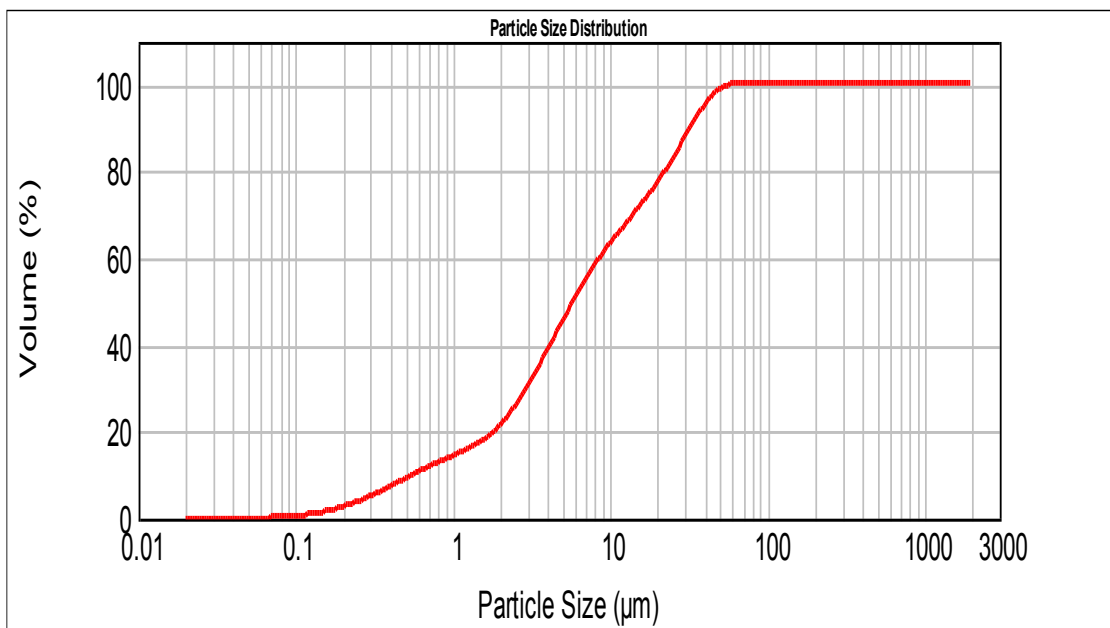


Figure. III.18. Répartition granulométrique de la poudre de l'AlPO₄-11

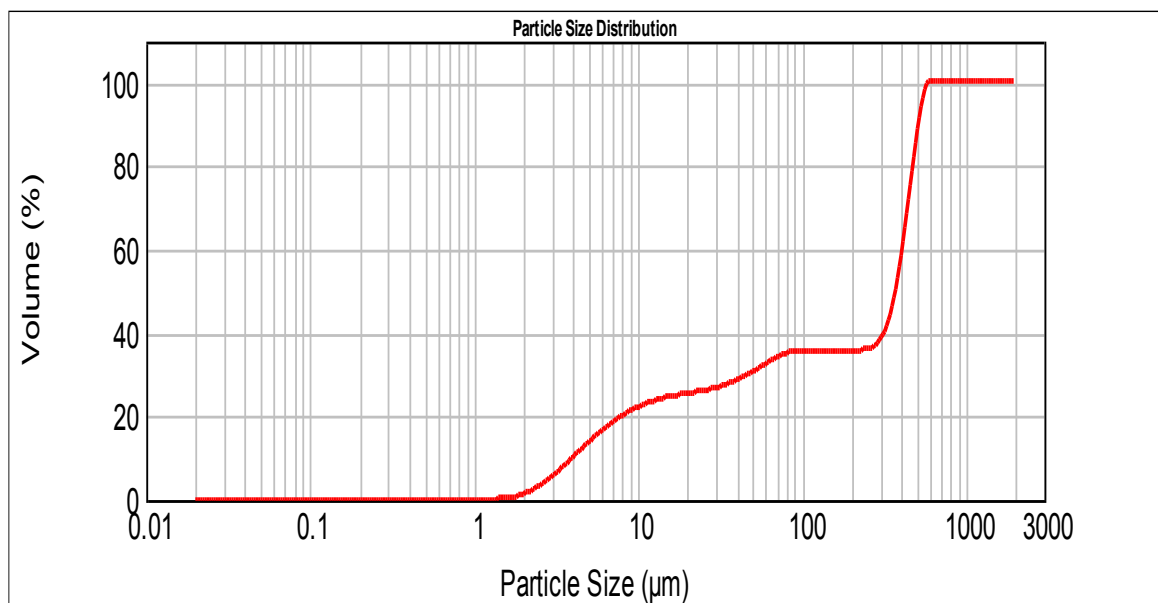


Figure III.19. Répartition granulométrique cumulative des particules de la poudre SAPO-31

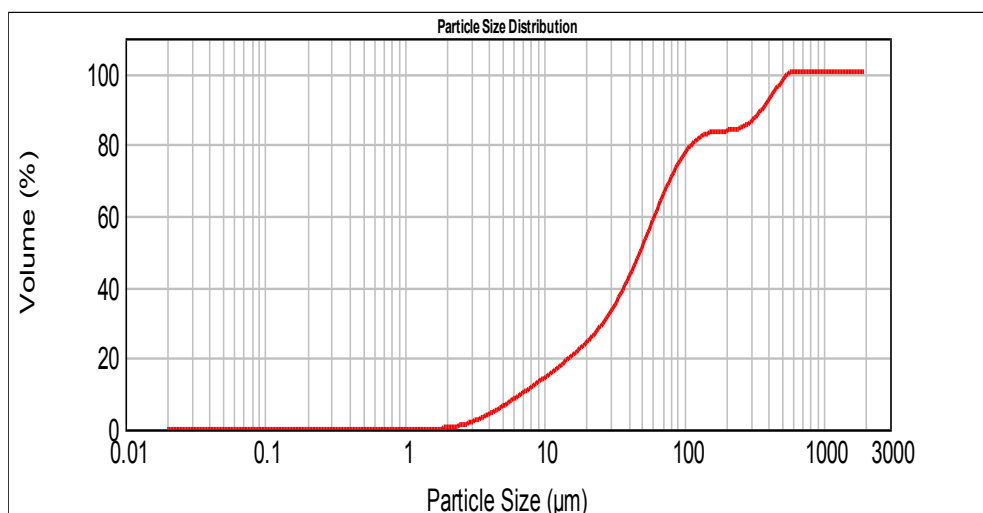


Figure. III.20 : Répartition granulométrique de la poudre du SAPO-5

La surface spécifique d'une poudre peut être aussi déterminée par cet appareil, elle correspond à la surface S en (m^2) développée par une unité de masse M en (g). Plus la surface spécifique d'une poudre est élevée, plus sa réactivité est importante. Les surfaces spécifiques enregistrées par l'appareil sont très faibles (Tableau III.2).

Tableau III.2 : Caractéristiques des poudres élaborés $AlPO_4-11$, SAPO-31, SAPO-40

Poudre	$AlPO_4-11$	SAPO-31	SAPO-5
D10 (μm)	0,561	4,033	7,115
D50 (μm)	5,861	376,201	49,533
D90 (μm)	32,852	518,491	373,937
Surface spécifique (m^2/g)	3,81	3,81	3,81
Surface spécifique (m^2/g) par BET	70	240	300
Volume poreux (cm^3/g) par BET	0,09	0,16	0.17

Par contre, les surfaces spécifiques obtenues par la méthode de BET correspondent à des valeurs plus élevées car elle est plus précise (Tableau III.2).

Références bibliographiques

- [1] Traey M.M.J, Higging J.B. Collection of simulated X patterns for zeolites. 4th Revised Ed. Elsevier, Amesterdam (2001).
- [2] Wilson S.T., Lok B.M., Messina C.A., Cannan T.R., Flanigen E.M. Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids. *J. Am. Chem. Soc.* 104 1146-1147 (1982).
- [3] Khemaissia S., Nibou D., Amokrane S., Lebaili N. Use of AlPO-11, SnAPO-11, SAPO-31 and SAPO-41 Elaborated Solid Materials as Catalysts in Ammonia Alkylation Reaction. *J. Appl. Sci.* 7 (16) 2371-2375. (2007)
- [4] Flanigen E.M., Patton R.L., Wilson S.T. Studies in Surface Science and Catalysis, Innovotion in Zeolite Materials Science; Proceedings of International Symposium Nieuwpoort (Belgium) 1987, Eds P. J . Gorbet, W.J. Mortier, E.F . Vansant and G. chulz-Ekolff, Amsterdam – Oxford- New York- Tokyo (1988).
- [5] Oliver S., Kuperman A., Ozin G.A. A New Model for Aluminophosphate Formation: Transformation of a Linear Chain Aluminophosphate to Chain, Layer, and Framework Structures. *Angewandte Chemie International Edition*, 37 46-62. (1998)
- [6] Bilba A., Azzouz A., Naum N., Nibou D. Synthesis and characterization of an aluminophosphate material with AlPO-15 framework type structure. *Stu. Surf. Sci. Catal.* 84 605-612. (1994)
- [7] Hulea V., Bilba N., Lupascu M., Dumitriu E., Nibou D., Lebaili S., Kessler H. Study of the transalkylation of aromatic hydrocarbons over SAPO-5 catalyts. *Microp. Mate.*, 8 201-206. (1997)
- [8] Hong M., Shiguang Li, John Falconer L., Richard D.NHydrogen purification using a SAPO-34 membrane. *J. Memb. Sci.* 307 277–283. . (2008)
- [9] Engelhardt G. Introduction to Zeolite Science and Practice. H.Van Bekkum, E.M.Flanigen, J.C. Jansen (Eds.), Elsevier Amesterdam. (1991)

- [10] Wilson S.T., Lok B.M., Messina C.A., Cannan T.R., Flanigen E.M. Intra zeolite chemistry. G.D. Stucky and F.G. Dwyer (Eds.). ACS Symp. Series 218 79-106. . (1983)
- [11] Nibou D. Elaboration and characterization of solid microporous materials. PhD thesis, University of Science and Technology Houari Boumediene, Algeria. (1999)
- [12] Barquist K., Larsen S.C.) Chromate adsorption on bifunctional, magnetic zeolite composites. *Micro. Meso. Mater.* 130 197–202. (2010)
- [13] Mekatel H., Amokrane S., Bellal B., Trari M., Nibou D., Photocatalytic reduction of Cr (VI) on nanosized Fe₂O₃ supported on natural Algerian clay: characteristics, kinetic and thermodynamic study, *Chem. Eng. J.*, 200: 611-618 (2012).
- [14] Mekatel EH., Trari M., Nibou D., Sebai I., Amokrane S., Preparation and characterization of α -Fe₂O₃ supported clay as a novel photocatalyst for hydrogen evolution, *Inter. J. Hydro. Ene.*, 44 (21): 10309-10315 (2019).
- [15] Ladjali S., Amokrane S., Mekatel EH. Nibou D., Adsorption of Cr(VI) on *Stipa tenacissima* L (Alfa): Characteristics, kinetics and thermodynamic studies, *Sep. Sci. Tech.*, 54 (6):876-887 (2019)
- [16] Sebati F., Nibou D., Amokrane S., Comparative study of the adsorption and photo-reduction of hexavalent chromium onto AlPO₄-11 and SAPO-31 substituted Fe₂O₃ from aqueous solutions: Synthesis, characterization, kinetic and thermodynamic studies, *Separation Science and Technology* 56 (12 2011-2025,) (2021)
- [17] Achour S., Amokrane S., Chegrouche S., Guedioura B., Nibou D., Adsorption Mechanism Study of Radionuclide ⁶⁰Co by Purified and α -Fe₂O₃-Supported Bentonite from Radioactive Solution, *Arabian Journal for Science and Engineering* 47 (5) 5629-5645) (2022)
- [18] Bouchemaa Y., Nibou D., Amokrane S., Potential improvement in photo reduction of towards Cr (VI) species from aqueous solutions onto an heterogeneous Na-Clay/Fe₂O₃ catalyst, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)* 41 (5) 1561-1572(2022)

Chapitre IV. Application des matériaux élaborés dans l'adsorption des ions Cr⁶⁺ et la photocatalyse

Chapitre IV. Application des matériaux élaborés dans l'adsorption des ions Cr⁶⁺ et la photocatalyse

IV.1. Application des matériaux AlPO₄-11, SAPO-31, SAPO-5 et SAPO-40 dans l'adsorption des ions Cr⁶⁺

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés particulièrement à l'étude de l'adsorption du cation Cr⁶⁺ en solution aqueuse choisi comme un métal lourd toxique, à l'aide des matériaux élaborés. L'influence des divers paramètres expérimentaux sur cette adsorption a été étudiée.

Des essais d'adsorption en batch (en discontinu) sont effectués dans le but d'observer l'effet de certains paramètres opératoires, qui peuvent influencer sur le rendement d'adsorption de Cr⁶⁺ par les matériaux élaborés. Ces paramètres sont le pH initial de la solution, la concentration initiale C₀, le rapport R solide liquide et la température T.

Ainsi, nous avons testé nos matériaux synthétisés dans l'adsorption des ions Cr⁶⁺. En utilisant les conditions opératoires des travaux antérieurs réalisés sur l'adsorption du chrome sur différents adsorbants à savoir, zéolites, argiles, charbons actifs et biomasses [1-7].

Les résultats de ces tests d'adsorption sont montrés par les figures IV.1 et IV.2. Nous remarquons que l'adsorption du chrome augmente au cours du temps dans l'ensemble des matériaux élaborés. Elle est rapide pendant les premières 30 minutes pour le SAPO-40, SAPO-5 et SAPO-31 enregistrant des taux respectifs de 38 ; 24 et 12%. Par contre, l'adsorption est très lente pour l'AlPO₄-11 et ne dépasse pas les 3% dans les 30 mn et continue à augmenter jusqu'à atteindre un palier de saturation de 20% pendant 125 mn qui est le temps d'équilibre considéré pour ce matériau.

Le matériau SAPO-31 présente un temps d'équilibre court de l'ordre de 60 mn comme le montre la Fig.VI.1 et un taux d'adsorption maximal de 25%. Les matériaux SAPO-40 et SAPO-31 enregistrent quant à eux des taux plus élevés de 73 et 53% respectivement à un temps d'équilibre de 125 mn.

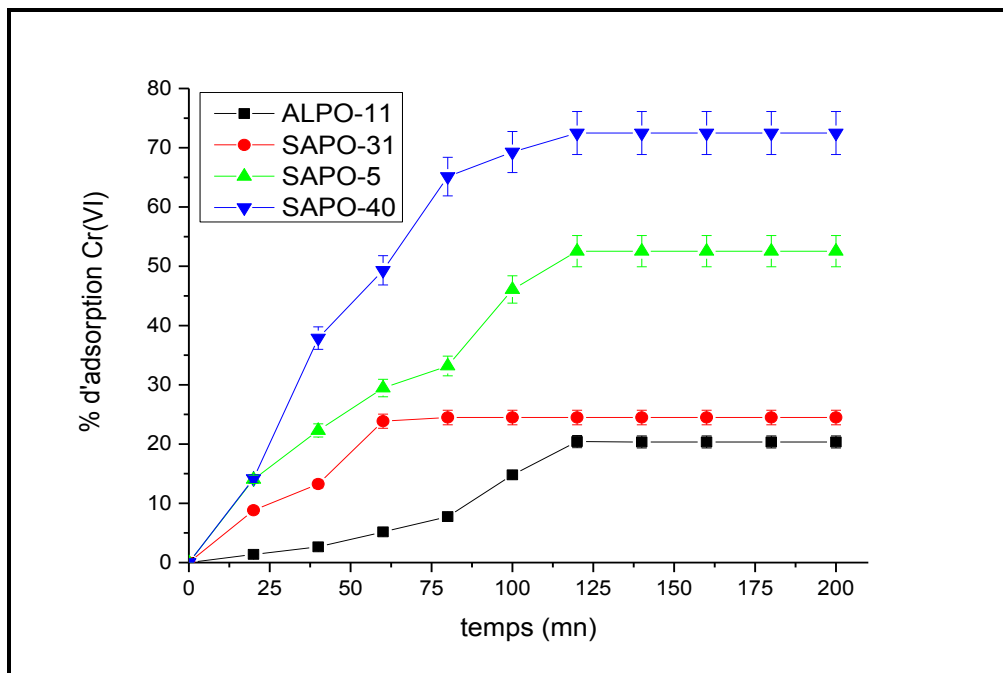


Figure IV.1 : Pourcentage d'adsorption de Cr^{6+} en fonction du temps sur les matériaux AlPO_4 -11, SAPO-31, SAPO-5 et SAPO-40.

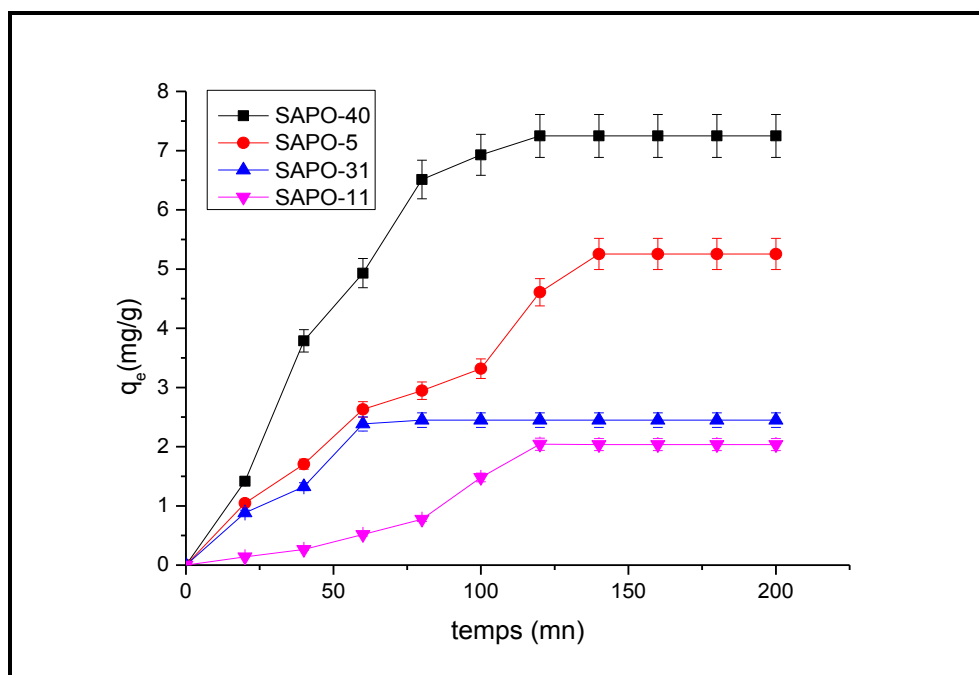


Figure IV.2 : Quantité de Cr^{6+} adsorbée en fonction du temps sur les matériaux AlPO_4 -11, SAPO-31, SAPO-5 et SAPO-40.

Application des matériaux élaborés dans l'adsorption des ions Cr⁶⁺ et la photocatalyse

Quant aux quantités adsorbées de chrome, le matériau SAPO-31 enregistre une valeur de 2,5 mg/g et celui de l'AlPO₄-11 une valeur de 2 mg/g. Ces valeurs sont considérées modérées par rapport aux autres types de matériaux microporeux [1,2,3,4].

Par contre les matériaux SAPO-5 et SAPO-40 enregistrent des valeurs de 5,2 et 7,24 mg/g respectivement, meilleures à celles d'AlPO₄-11 et SAPO-31.

Comme nous l'avons déjà indiqué, les matériaux aluminophosphates et dérivées ne peuvent pas échanger des ions comme dans le cas des zéolites. Ceci est due à l'absence de cations compensateurs de charge tels les ions de sodium ou alcalins en général [5]. De ce fait, ces matériaux sont limités dans le domaine d'échange d'ions et même celui d'adsorption. Les résultats des tests d'adsorption des ions de chrome (VI) sur ces matériaux ont montré que le pourcentage d'adsorption est faible pour l'AlPO₄-11 et SAPO-31.

Pour ces raisons, nous avons opté pour une réaction de réduction des ions Cr⁶⁺ en ions Cr³⁺ moins nocifs comme nous l'avons déjà cité dans le chapitre I. Cette réaction se base sur le principe de la photo catalyse qui nécessite des catalyseurs ou matériaux solides ayant un caractère semi-conducteur [6,7,8]. A cet effet, les catalyseurs composites préparés à base de matériaux AlPO₄-11, SAPO-31, SAPO-5 et SAPO-40 par imprégnation d'oxyde de fer selon les méthodes déjà cités [9-15,16-17] sont utilisés.

IV.1.1. Etude paramétrique de l'adsorption de Cr⁺⁶ sur les matériaux SAPO-5 et SAPO-40

IV.1.1.1. Effet de la concentration initiale

Les tracés des courbes des pourcentages d'adsorption en fonction de la concentration initiale des ions chrome (VI) des matériaux SAPO-5 et SAPO-40 sont montrés par la figure IV.3. Nous constatons que les courbes obtenues à différentes concentrations ont toutes les mêmes allures.

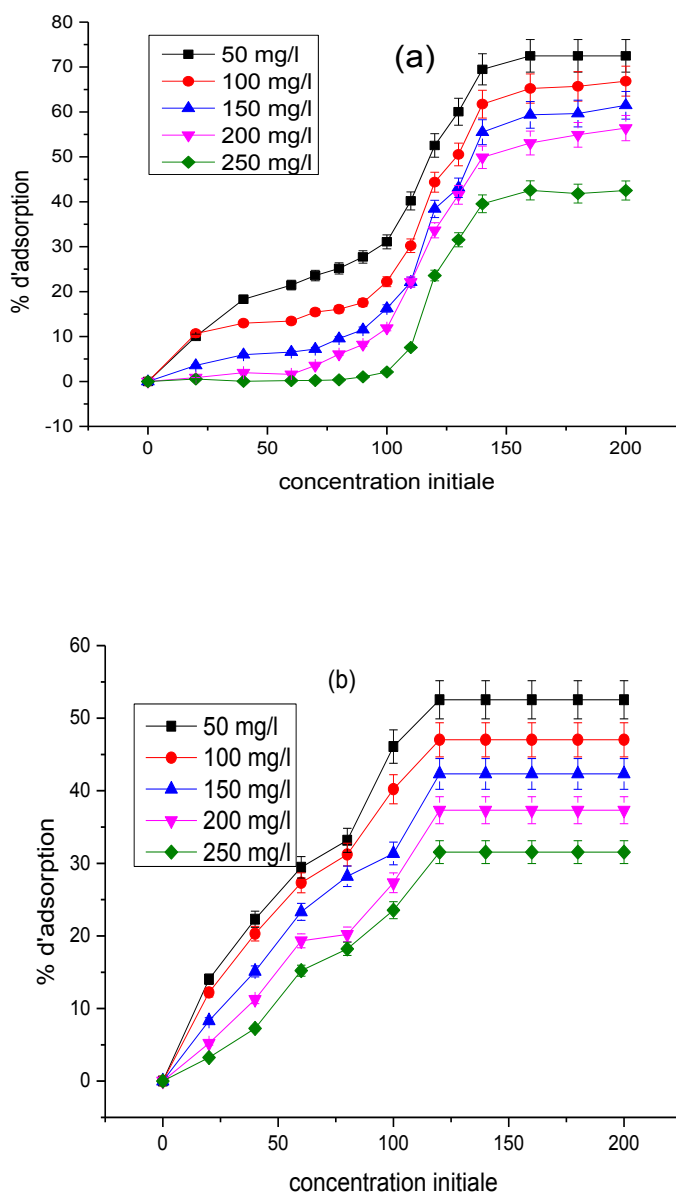


Figure IV.3 : Effet de la concentration initiale des ions chrome (VI) sur les matériaux (a) : SAPO-40 et (b) : SAPO-5[masse adsorbant = 100 mg, pH = 2 et T = 20 °C].

D'après ces résultats, nous remarquons que le taux diminue avec l'augmentation de la concentration, ceci est probablement dû à la saturation des sites superficiels des adsorbants SAPO-40 et SAPO-5 par le chrome.

IV.1.1.2. Effet du pH sur le taux d'adsorption

L'effet du pH sur l'adsorption du Cr(VI) est étudié à des valeurs de pH allant de 2 à 7 et à une température de 20 °C. Il est tout à fait évident d'après la Fig.IV.4 que l'adsorption la plus forte du Cr(VI) correspond à un pH = 2.

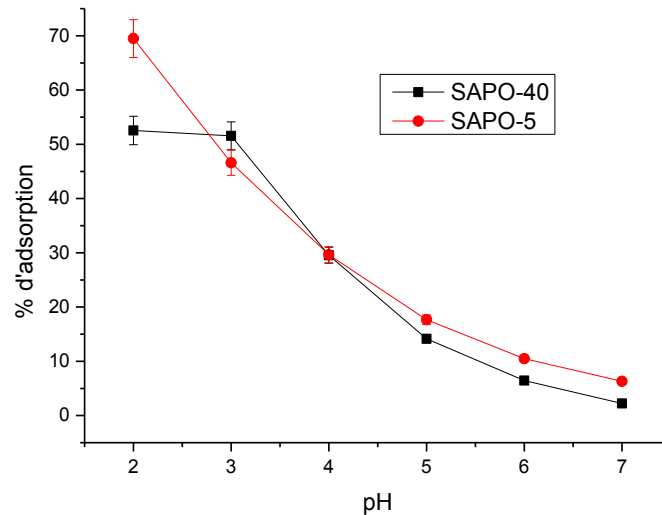


Figure IV.4 : Effet du pH sur l'adsorption des ions Cr⁶⁺ sur les matériaux SAPO-40 et SAPO-5 [Co = 50 mg/L, masse adsorbant = 100 mg et T = 20 °C].

L'effet bénéfique d'un pH bas peut s'expliquer par la neutralisation des charges négatives accumulées à la surface des adsorbants SAPO-40 et SAPO-5 par des ions H⁺ en excès, ce qui est susceptible de faciliter la diffusion de l'ion dichromate HCrO₄⁻ à travers les pores et donc son adsorption ultérieure. A faible pH (pH < 7) il y'a compétition, en adsorption, entre les ions H⁺ en solution et les ions du Cr⁶⁺ et ce sont les H⁺ qui sont préférentiellement fixés [9-15,16-17].

IV.1.1.3. Effet de la masse de l'adsorbant

Pour étudier l'effet de la masse des adsorbants SAPO-40 et SAPO-5, nous avons varié cette dernière de 20 à 140 mg et les autres paramètres sont maintenus constants (Co = 50 mg/L ; T = 20 °C et pH = 2. Les résultats de cette étude sont illustrés par la figure IV.5.

Application des matériaux élaborés dans l'adsorption des ions Cr^{6+} et la photocatalyse

On constate que l'adsorption des ions chrome (VI) est favorisée aussi par l'accroissement de la masse des adsorbants SAPO-40 et SAPO-5. Cela peut s'expliquer facilement par l'augmentation du nombre de sites d'adsorption avec la quantité d'adsorbant.

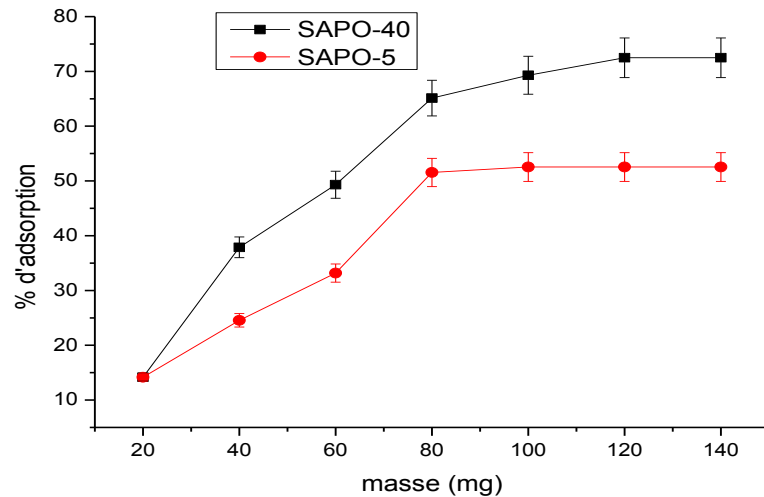


Figure IV.5 : Effet de la masse des adsorbants SAPO-40 et SAPO-5 sur le taux d'adsorption des ions Cr^{6+} ($C_0 = 50 \text{ mg/L}$; $T = 20 \text{ °C}$ et $\text{pH} = 2$)

Nous constatons aussi que d'après les courbes obtenues que les masses optimales sont de l'ordre de 120 et 80 mg pour les matériaux SAPO-40 et SAPO-5 respectivement.

IV.1.1.3. Effet de la température

Pour réaliser l'étude de ce paramètre, nous avons retenu quatre valeurs de température 20, 30, 40 et 50°C et les autres paramètres sont maintenus constants ($C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 2$, masse SAPO-40 = 120 mg et masse SAPO-5 = 80 mg).

La figure IV.6 représente l'évolution du taux d'adsorption des ions chrome (VI) en fonction de la température.

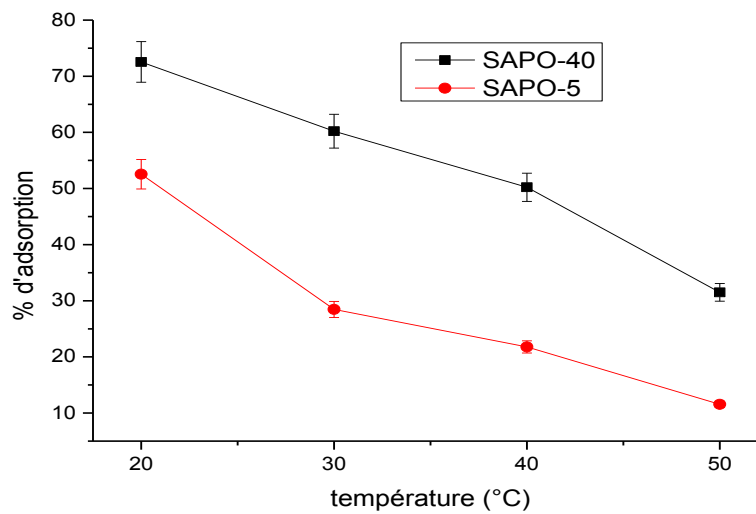


Figure IV.6 : Effet de la température sur le taux d'adsorption des ions Cr⁶⁺ sur les matériaux SAPO-40 et SAPO-5 ($C_0 = 50$ mg/L, pH = 2, masse SAPO-40 = 120 mg et masse SAPO-5 = 80 mg).

Nous remarquons qu'avec l'élévation de la température, le taux d'adsorption des ions chrome (VI) diminuent. Cette diminution indique que le processus d'adsorption du chrome (VI) par les matériaux SAPO-40 et SAPO-5 est favorisé avec faible température.

IV.1.2. Etude des isothermes d'équilibre d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'isotherme. La Figure IV.7 montre la représentation graphique de q_e (quantité adsorbée à l'équilibre) en fonction de C_e (concentration à l'équilibre de l'adsorbat) de l'adsorption des ions Cr⁶⁺ sur les matériaux SAPO-40 et SAPO-5.

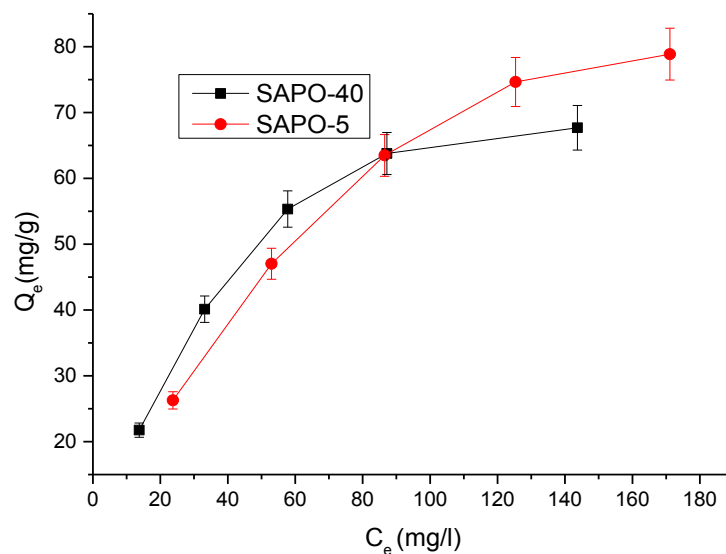


Figure IV.7 : Isothermes d'équilibre de l'adsorption des ions Cr⁶⁺ sur les matériaux SAPO-40 et SAPO-5

D'après ces résultats, nous remarquons que les allures des isothermes d'adsorption des ions Cr⁶⁺ sur les deux matériaux SAPO-40 et SAPO-5 sont similaires. La quantité adsorbée augmente rapidement pour des faibles concentrations en solution, puis s'atténue pour atteindre l'équilibre correspondant à une saturation des sites d'adsorption. Les isothermes obtenues sont de type 1 dites de Langmuir d'après la classification de Giles qui montre que le processus d'adsorption de ces ions se produit en monocouches [32-35].

IV.1.3. Application des modèles d'adsorption

Pour étudier l'équilibre des isothermes d'adsorption des ions Cr⁶⁺ sur les deux matériaux SAPO-40 et SAPO-5, nous avons appliqué deux modèles de Langmuir et Freundlich qui sont les plus utilisés dans la description de l'adsorption des différents ions métalliques. Pour déterminer le modèle le plus représentatif, nous avons tracé leurs formes linéaires comme cité dans le chapitre I.

La représentation graphique du modèle linéaire de Langmuir est illustrée par la Figure IV.8. Elle permet l'obtention d'une droite de pente ($1/q_m$) et d'une ordonnée à l'origine de ($1/q_m b$). A partir des droites de régression obtenues par la méthode des moindres carrés, nous calculons les valeurs b et q_m . Les constantes de Langmuir sont récapitulées dans le Tableau IV.1.

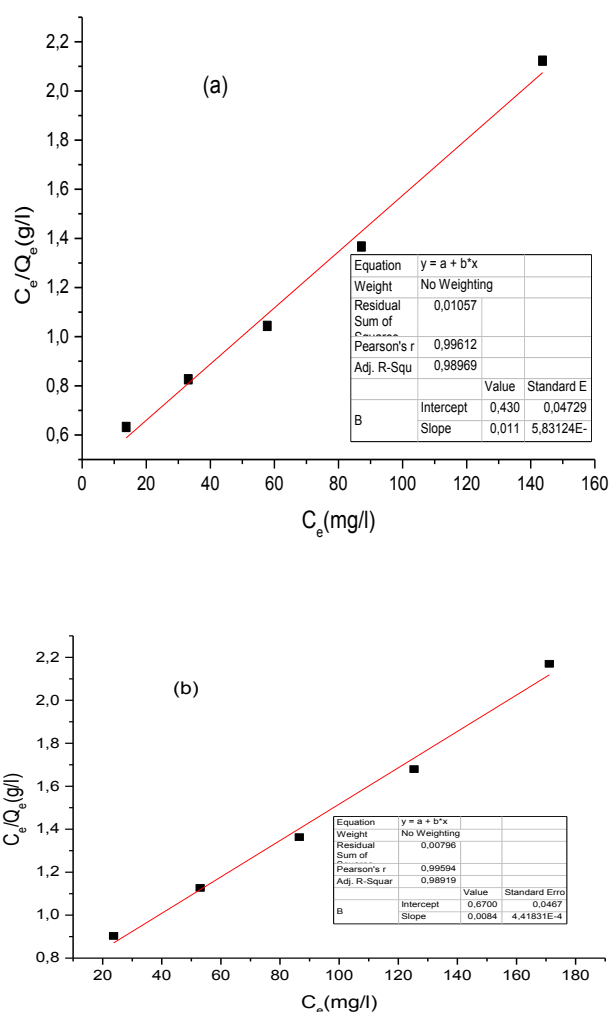


Figure IV-8 : Isothermes de Langmuir de l'adsorption des ions Cr⁶⁺ sur les matériaux (a) : SAPO-40 et (b) : SAPO-5

Par contre, la représentation graphique du modèle linéaire de Freundlich est montrée par la Figure IV.9. Le tracé de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ résultera après régression linéaire et donnera comme tangente ($1/n$) et comme ordonnée à l'origine $\ln K_F$. Les résultats obtenus des valeurs des constantes de Freundlich sont récapitulées dans le Tableau IV.1.

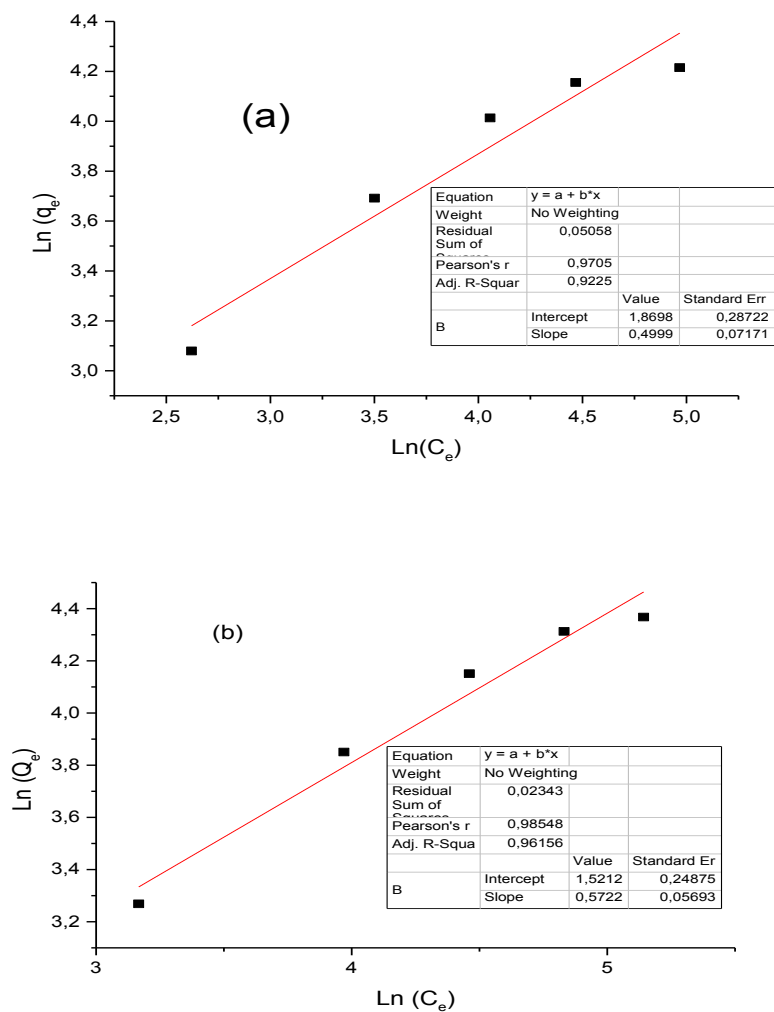


Figure IV-9 : Isothermes de Freundlich de l'adsorption du Cr⁶⁺ sur les matériaux (a) : SAPO-40 et (b) : SAPO-5

Tableau IV.1 Valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich

	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	Q ₀ (mg/g)	b ₀ (L/mg)	R ²	K _f	1/n	R ²
SAPO-40	90,90	0,02	0,9899	6,4857	0,4999	0,9225
SAPO-5	119,04	0,012	0,9892	4,577	0,5722	0,9616

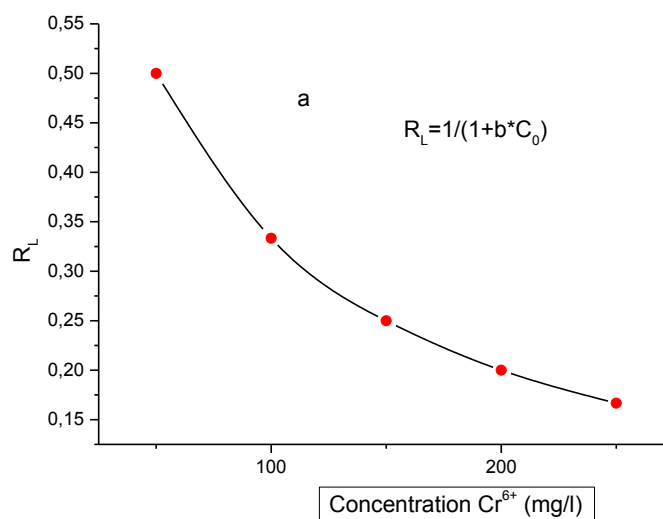
Application des matériaux élaborés dans l'adsorption des ions Cr⁶⁺ et la photocatalyse

Nous pouvons noter selon les résultats obtenus que le modèle de Freundlich n'est pas adapté pour modéliser l'adsorption de Cr⁶⁺ pour les deux matériaux SAPO-40 et SAPO-5 vu leurs coefficients de régression R² respectifs de 0,9225 et 0,9616.

En revanche, le modèle de Langmuir s'applique bien aux résultats expérimentaux obtenus car les coefficients de régression enregistrés sont meilleurs et tendent vers l'unité (0,9899 et 0,9892). Au vu de ces résultats, le modèle de Langmuir est le plus représentatif du mécanisme d'adsorption des ions chrome VI. Globalement, il semble donc que l'adsorption du Cr⁶⁺ se fasse par monocouche sur des sites d'énergie identiques [32,33]. Des capacités d'adsorption très intéressantes sont obtenues pour les deux matériaux SAPO-40 et SAPO-5 et sont de l'ordre de 119 et 91 mg/g respectivement.

Afin de vérifier que le processus d'adsorption est bien favorable, nous avons déterminé la valeur du coefficient de séparation R_L, paramètre de Langmuir compris entre 0 et 1 [34-35]. Ce dernier indique que l'adsorption sur les matériaux poreux est favorable s'il est compris entre 0 et 1.

Selon les résultats de la figure IV.10, L'adsorption des ions chrome VI sur les matériaux élaborés SAPO-40 et SAPO-5 est très favorable car toutes les valeurs des coefficients de séparation à différentes concentrations de chrome sont comprises entre 0 et 1.



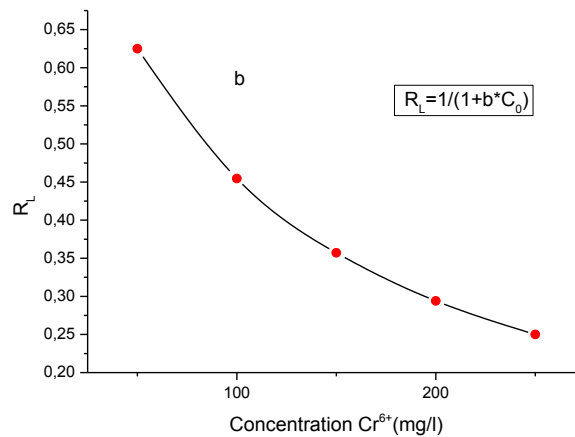


Figure VI.10. Coefficients de séparation en fonction de la concentration de chrome VI pour leur adsorption sur les matériaux (a) : SAPO-40 et (b) : SAPO-5

IV.1.3.1. Etude de cinétique d'adsorption

Comme indiqué dans le chapitre I, nous avons étudié la cinétique d'adsorption des matériaux élaborés SAPO-40 et SAPO-5 en utilisant deux modèles cinétiques le pseudo premier ordre (PPO) et le pseudo second ordre (PSO).

IV.1.3.2. Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre (PPO)

Dans le cas d'une réaction de pseudo ordre 1, la vitesse d'adsorption du Chrome (VI) est proportionnelle à $(Q_e - Q_t)$. L'équation d'une droite $\text{Log}(Q_e - Q_t)$ en fonction t , dont la pente permet d'accéder à K_{1ads} , constante de vitesse d'adsorption (min^{-1}) comme le montre les figures IV.11 et IV.12.

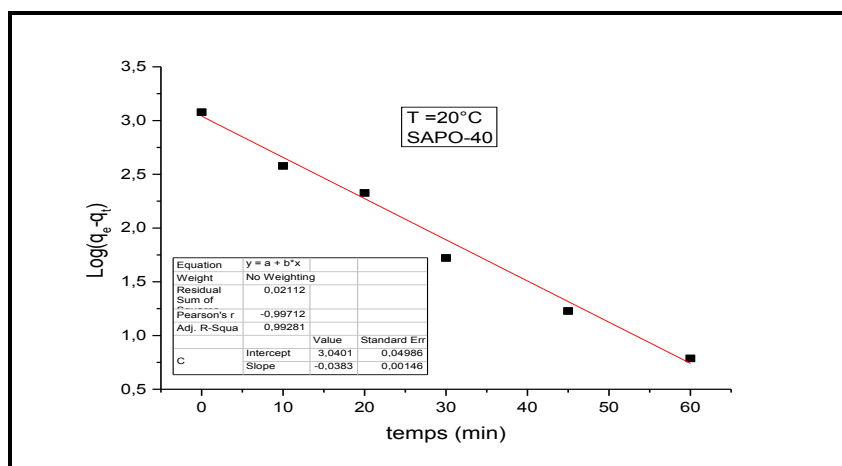
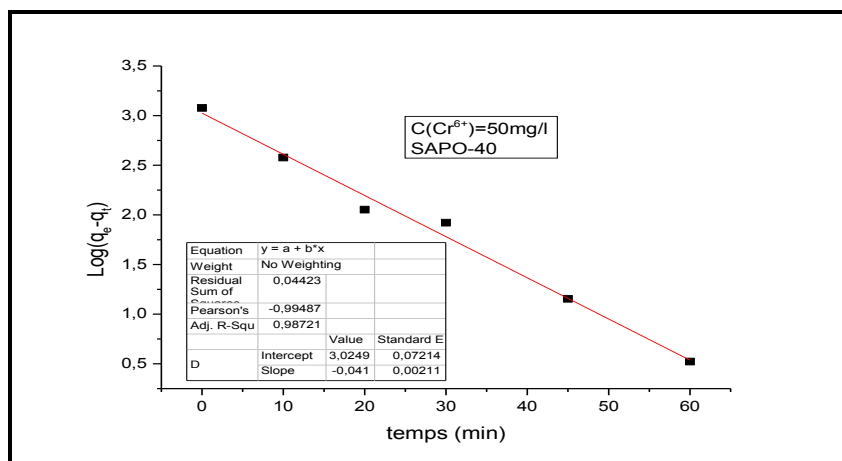
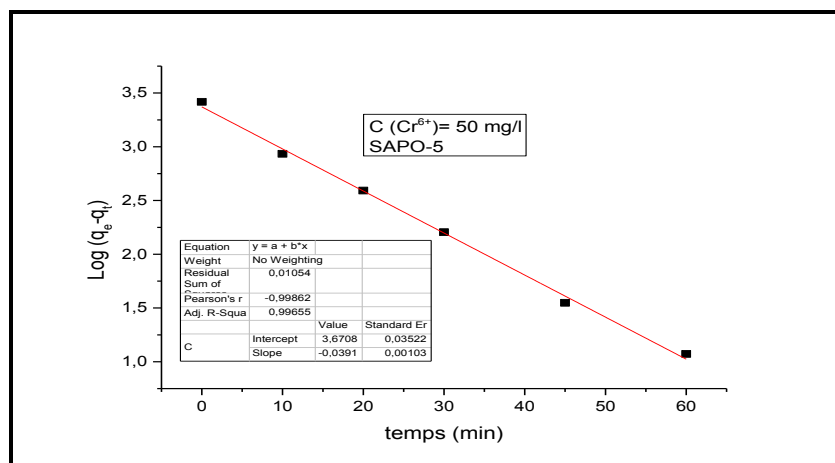


Figure VI.11. Courbes cinétiques de PPO de l'adsorption de chrome (VI) sur SAPO-40 à C_0 :50 mg/L et à T : 20°C



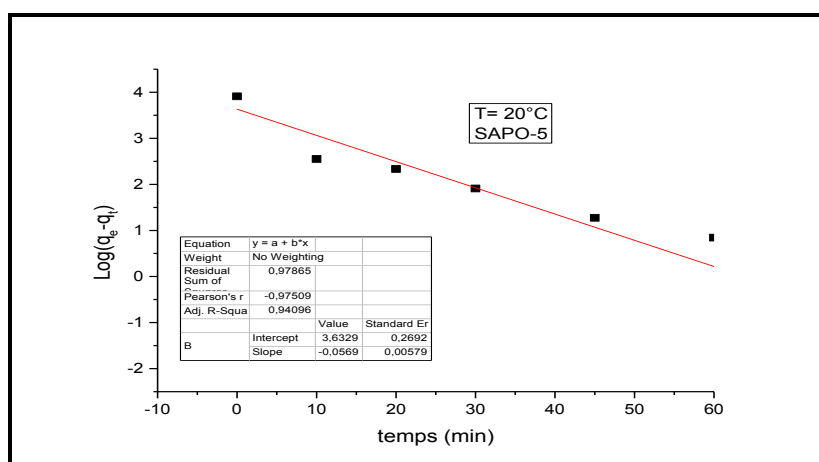


Figure IV.12. Courbes cinétiques de PPO de l'adsorption de chrome (VI) sur SAPO-5 à C₀ :50 mg/L et à T : 20°C

Pour les matériaux étudiés, la variation de Log (Q_e-Q_t) en fonction de t est révélée linéaire comme le montre les Fig.IV.11 et IV.12 et les coefficients de régression R² obtenus sont regroupés dans les tableaux IV.2 et IV.3. L'analyse de ces régressions des courbes cinétiques de PPO de l'adsorption de chrome (VI) sur les matériaux SAPO-40 et SAPO-5 montre des valeurs R² de l'ordre de 0,9928 et 0,9965 respectivement qui sont considérées satisfaisantes. Les valeurs des capacités d'adsorption expérimentales q_e^{exp} (mg/g) et celles calculées q_e^{cal} (mg/g) sont dans ce cas très proches.

Tableau IV.2. Paramètres de PPO à C₀ :50 mg/L et T : 20°C. Cas du matériau SAPO-40

SAPO-40	K _{1ads} (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _e ^{exp} (mg/g)	q _e ^{cal} (mg/g)	R ²
C ₀ : 50 (mg.L ⁻¹)	9,550 x 10 ⁻²	21,595	20,592	0,9872
T : 20°C	8,825 x 10 ⁻²	21,035	20,908	0,9928

Tableau IV.3. Paramètres de PPO à C₀ :50 mg/L et T : 20°C. Cas du matériau SAPO-5

SAPO-5	K _{1ads} (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _e ^{exp} (mg/g)	q _e ^{cal} (mg/g)	R ²
C ₀ : 50 (mg.L ⁻¹)	9,009 x 10 ⁻²	37,060	39,284	0,9965
T : 20°C	1,311 x 10 ⁻¹	36,890	37.823	0,9409

IV.1.3.3. Cinétique d'adsorption du PSO

Dans le cas d'une réaction de pseudo ordre 2, l'équation d'une droite t/q_t en fonction de t permet aussi d'accéder à K_{2ads} , constante de vitesse d'adsorption (g/mg.min) comme le montre les figures IV.13 et IV.14.

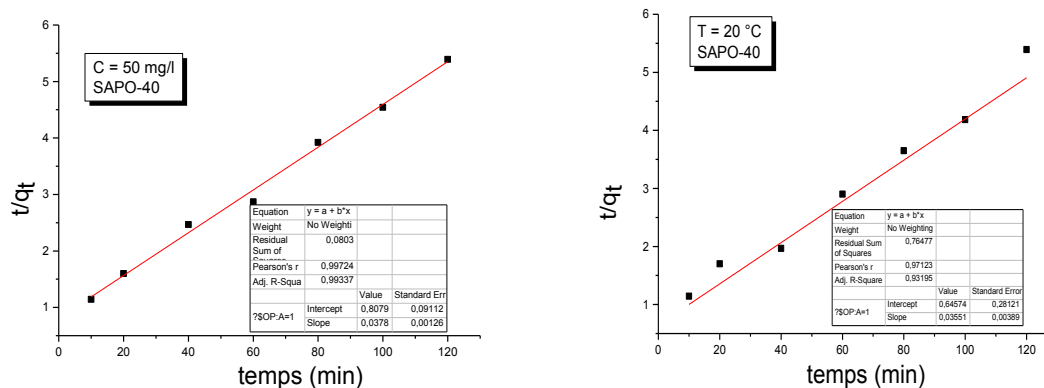


Figure IV.13. Courbes cinétiques de PSO de l'adsorption de chrome (VI) sur SAPO-40 à C_0 :50 mg/L et à T : 20°C

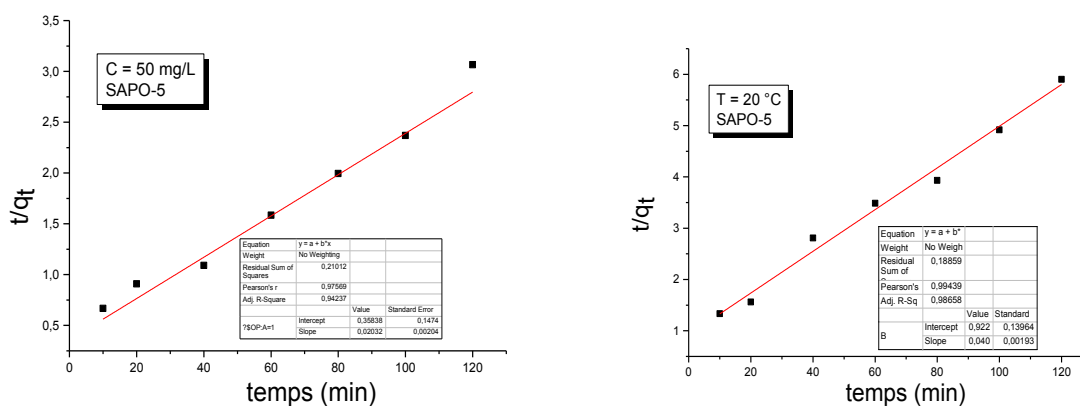


Figure IV.14. Courbes cinétiques de PSO de l'adsorption de chrome (VI) sur SAPO-5 à C_0 :50 mg/L et à T : 20°C

L'analyse des régressions des courbes cinétiques de PSO de l'adsorption de chrome (VI) sur les matériaux SAPO-40 et SAPO-5 regroupées dans les tableaux IV.4 et IV.5, donne aussi des valeurs satisfaisantes pour les coefficients de régression R^2 , de l'ordre de 0,9933 et 0,9865 respectivement. Par contre, les valeurs des capacités d'adsorption expérimentales q_e^{exp} (mg/g) et celles calculées q_e^{cal} (mg/g) sont lointaines.

Application des matériaux élaborés dans l'adsorption des ions Cr⁶⁺ et la photocatalyse

Tableau IV.4. Paramètres de PSO à C₀ :50 mg/L et T : 20°C. Cas du matériau SAPO-40

SAPO-40	K _{2ads} (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q ^e _{exp} (mg/g)	q ^e _{cal} (mg/g)	R ²
C ₀ : 50 (mg.L ⁻¹)	1,768 x 10 ⁻³	21,255	26,455	0,9933
T : 20°C	1,949 x 10 ⁻³	22,250	28,161	0,9319

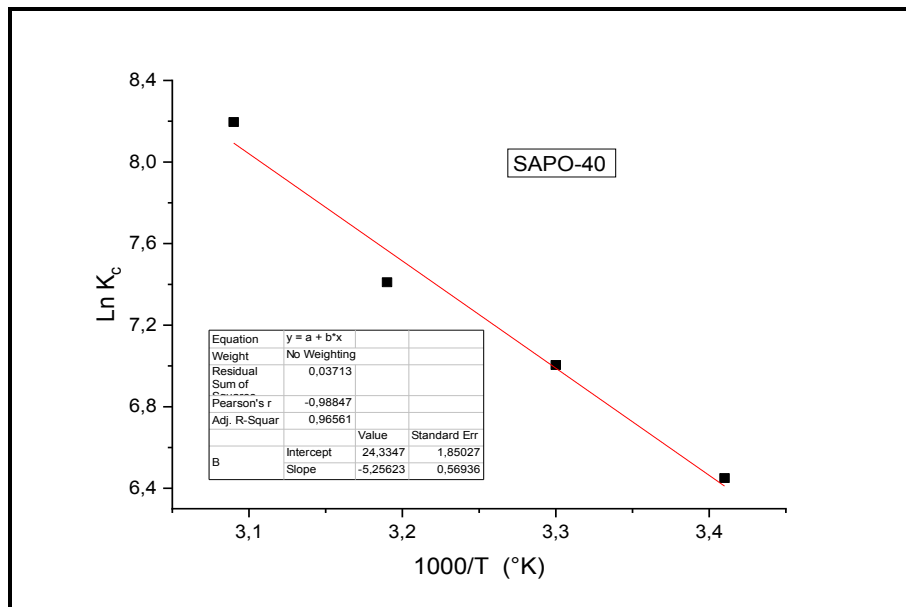
Tableau IV.5. Paramètres de PSO à C₀ :50 mg/L et T : 20°C. Cas du matériau SAPO-5

SAPO-5	K _{2ads} (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q ^e _{exp} (mg/g)	q ^e _{cal} (mg/g)	R ²
C ₀ : 50 (mg.L ⁻¹)	1,120 x 10 ⁻³	37,060	49,212	0,9423
T : 20°C	1,787 x 10 ⁻³	36,890	24,63	0,9865

Sur la base de comparaison des résultats obtenus dans l'application des modèles cinétiques de PPO et PSO, il ressort clairement que la réaction d'adsorption suit bien une cinétique d'ordre 1.

IV.1.4. Etude thermodynamique de l'adsorption du chrome VI sur SAPO-40 et SAPO-5

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations thermodynamiques présentées dans le chapitre I. Le tracé des droites $\ln K_c = f(1/T)$ permet d'obtenir les valeurs de ces paramètres comme le montre la figure IV.15.



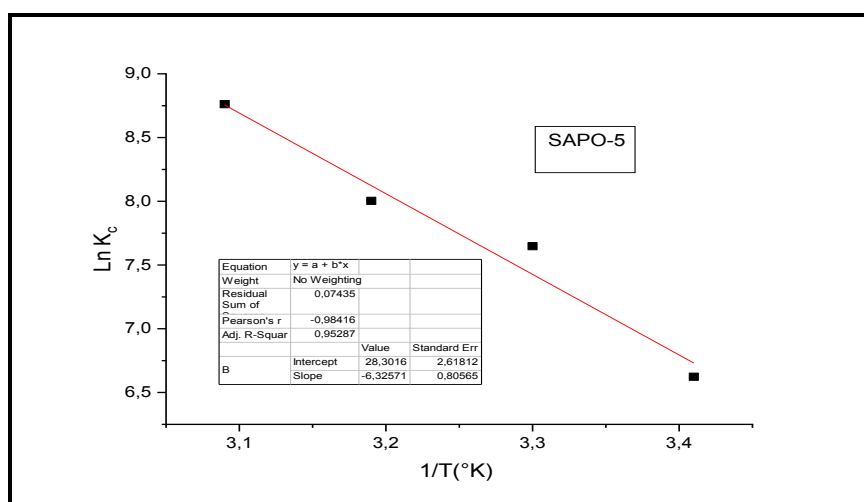


Figure IV.15. Détermination des paramètres thermodynamiques. Cas des matériaux SAPO-40 et SAPO-5

Les valeurs des paramètres thermodynamiques sont présentées dans le Tableau IV.6.

Tableau IV.6. Valeurs de ΔH° , ΔS° et ΔG° pour l'adsorption des ions Cr⁶⁺ sur les matériaux SAPO-40 et SAPO-5

	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J /mol.k)	ΔG° (KJ /mol)			
			T=293 K	T=303 K	T=313 K	T=323 K
SAPO-40	43,700	202,310	-15,570	-17,590	-19,620	-21,640
SAPO-5	52,590	235,299	-16,351	-18,704	-21,056	-23,409

Nous constatons que la variation de l'enthalpie ΔH° du système est positive, ce qui indique que le processus d'adsorption est endothermique. Les valeurs de ΔG° diminuent avec l'augmentation de la température, indiquant que le processus d'adsorption est favorisé à la température élevée.

La variation d'entropie (ΔS°) est une mesure du désordre. Les transformations spontanées vont dans le sens d'une augmentation du désordre. Dans le cas des matériaux SAPO-40 et SAPO-5, la valeur de l'entropie d'activation est positive, ce qui signifie que les molécules dans la phase liquide sont plus organisées que celles à l'interface solide-liquide.

Les sorptions de nature physique et chimique peuvent être classées, dans une certaine mesure, suivant l'ampleur de la variation d'enthalpie. Il est admis que les forces de liaison <84

Application des matériaux élaborés dans l'adsorption des ions Cr⁶⁺ et la photocatalyse

kJ mol^{-1} sont généralement celles de l'adsorption de type physique, alors que les forces de liaison pour la chimisorption peuvent varier de 84 à 420 kJ mol^{-1} [23,33,35]. Sur cette base, l'adsorption du Cr^{6+} sur les deux matériaux SAPO-40 et SAPO-5, est qualifiée de processus physique.

IV.2. Application de l'AlPO₄-11/Fe₂O₃, SAPO-31/Fe₂O₃ et SAPO-5/Fe₂O₃ dans la réduction des ions Cr⁶⁺ par réaction de photo catalyse

Au vu des performances d'adsorption des ions chrome (VI) obtenues sur les matériaux élaborés SAPO-5 et SAPO-40 et des faibles taux enregistrés pour AlPO₄-11 et SAPO-31, nous avons opté pour leur dopage par imprégnation d'oxyde de fer (Me : Fe) afin d'élaborer des composites MeAPO et MeAPSO et de les utiliser dans la réduction des ions chrome (VI). Nous rappelons que ces matériaux ne peuvent pas échanger des ions comme dans le cas des zéolites dues à l'absence de cations compensateurs dans leurs structures [5]. L'introduction d'oxyde de fer dans la charpente des aluminophosphates et dérivées a pour effet d'augmenter les performances de réduction des ions chrome sur ces matériaux [6-8]. Cette partie de travail est justement dédiée à l'application de l'AlPO₄-11/Fe₂O₃, SAPO-31/Fe₂O₃ et SAPO-5/Fe₂O₃ dans la réduction des ions Cr⁶⁺ par réaction de photo catalyse

IV.2.1. Facteurs influençant la réaction de photo catalyse

IV.2.1.1. Effet de la masse des matériaux composites MeAPO et MeAPSO

Dans le but d'examiner l'influence de la masse de ces composites, nous avons varié leur quantité de 20 à 200 mg en gardant les autres paramètres constants.

Le taux d'adsorption et de photo réduction du chrome (VI) T_E est calculé selon l'équation suivante [18-20] :

$$T_E (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (\text{IV.1})$$

C_0 : concentration initiale du chrome (VI) en (mg/l)

C_e : concentration à l'équilibre du chrome (VI) en (mg/l)

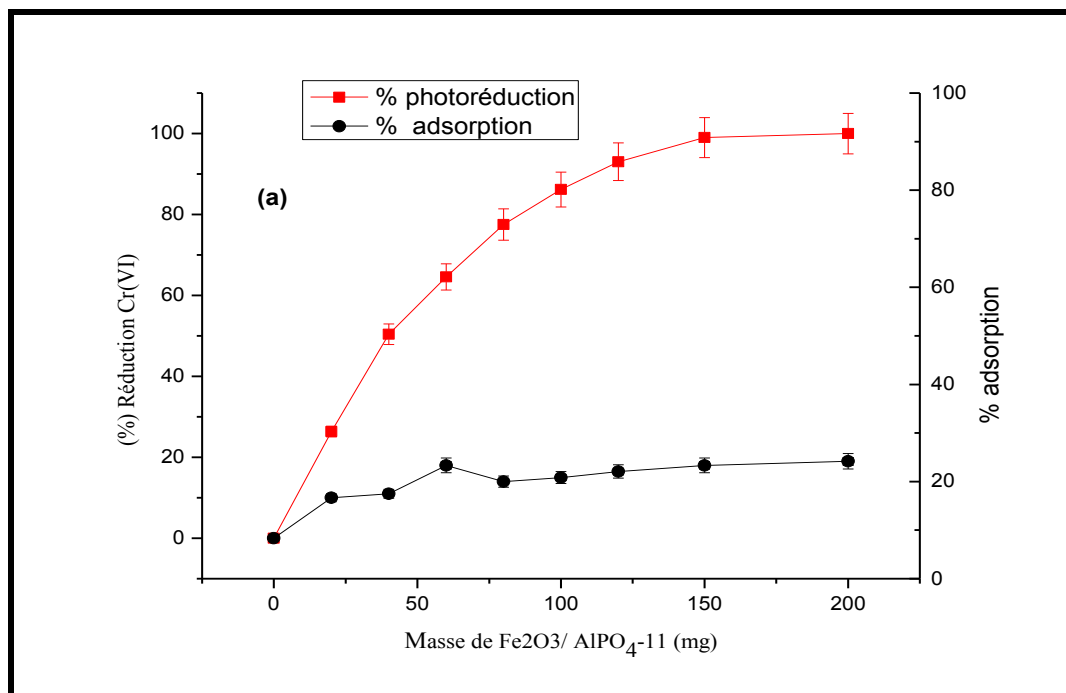
Les expériences ont été réalisées dans les conditions suivantes :

- Volume de la solution à traiter du chrome (VI) : 100 ml.

Application des matériaux élaborés dans l'adsorption des ions Cr^{6+} et la photocatalyse

- Concentration de la solution à traiter 50 mg/l
- Température : 25°C.
- Acide oxalique 0.02 g
- Vitesse d'agitation : 250 trs/min.
- Une nuit d'adsorption (sans lumière)
- Lampe de puissance 200 W
- pH=2

L'examen de la figure IV.16 montre que la masse influe positivement sur le pourcentage de réduction du chrome VI quand elle est importante et négativement quand elle est faible. Le composite $\text{AlPO}_4\text{-11}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ présente une masse optimale de 150 mg avec un taux de réduction de 99 % (Fig. IV.16 (a)). Pour celui du $\text{SAPO-31}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, elle est optimale pour une valeur de 60 mg avec un taux de réduction de 99%. Par contre le composite $\text{SAPO-5}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, manifeste une masse optimale de 120 mg avec un taux de réduction aussi appréciable de 97.81%. Ceci est attribué à l'augmentation de la surface spécifique disponible des composites imprégnés par l'oxyde de fer. En effet, la mesure de leurs surfaces spécifiques montre une augmentation de 70, 240 et 300 m^2/g pour l' $\text{AlPO}_4\text{-11}$, SAPO-31 et SAPO-5 respectivement. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus sur des argiles Algériennes dopées par le même oxyde de fer [6,16].



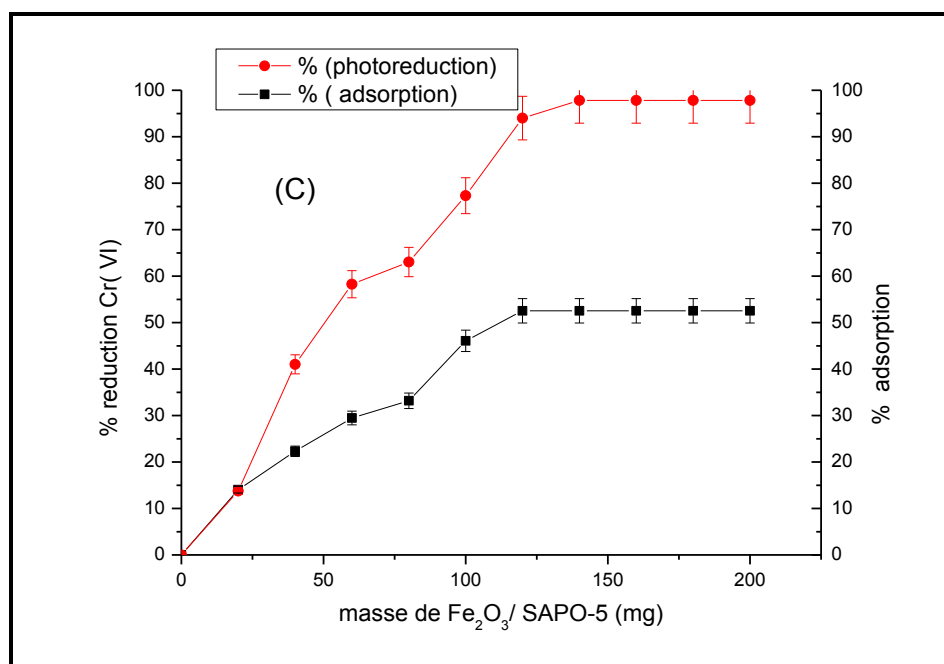
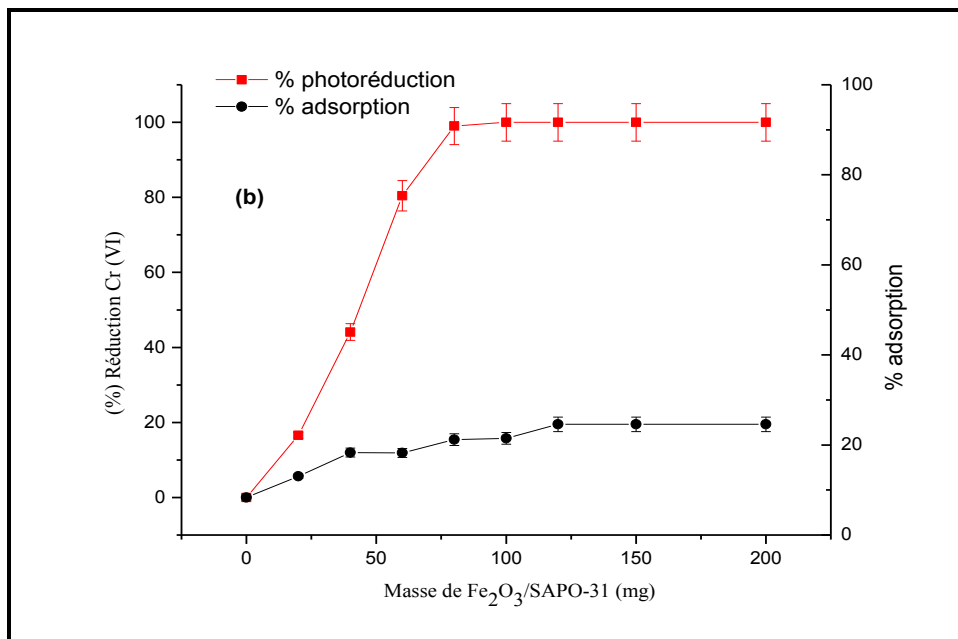


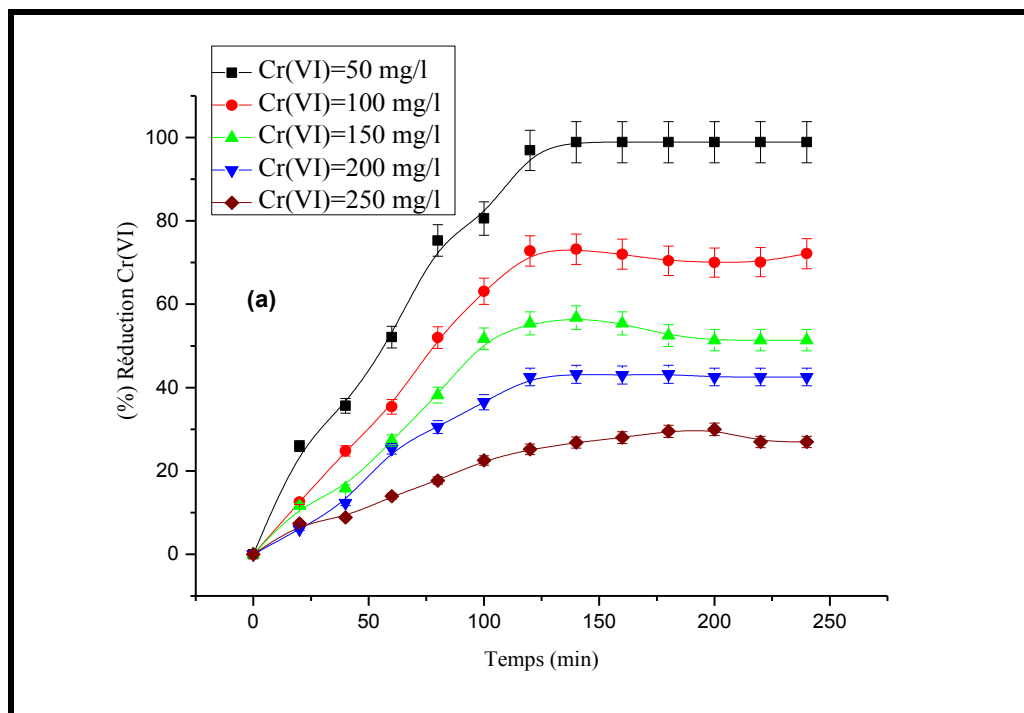
Figure IV.16 : Influence de la masse des composites sur la photo réduction du chrome VI.

(a) : $\text{AlPO}_4\text{-11}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (b) : $\text{SAPO-31}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ et (c): SAPO-5

IV.2.1.2. Effet de la concentration initiale :

L'influence de la concentration initiale sur le pourcentage de réduction du chrome VI sur ces composites a été étudiée pour les concentrations 50, 100, 150, 200 et 250 mg/l de chrome. La réaction a été réalisée sous les conditions suivantes : pH = 2 ; masse d'acide oxalique : 20 mg ; temps de contact : 4 h ; masse d' $\text{AlPO}_4\text{-11/Fe}_2\text{O}_3$: 150 mg ; masse de SAPO-31/ Fe_2O_3 : 60 mg et masse de SAPO-5/ Fe_2O_3 : 120 mg.

Les résultats de ces expériences sont illustrés par la figure IV.17. Il ressort que le taux de réduction des ions chrome (VI) diminue avec l'augmentation de la concentration initiale dans les trois cas des composites utilisés. De tels résultats sont aussi obtenus par d'autres auteurs [1,6].



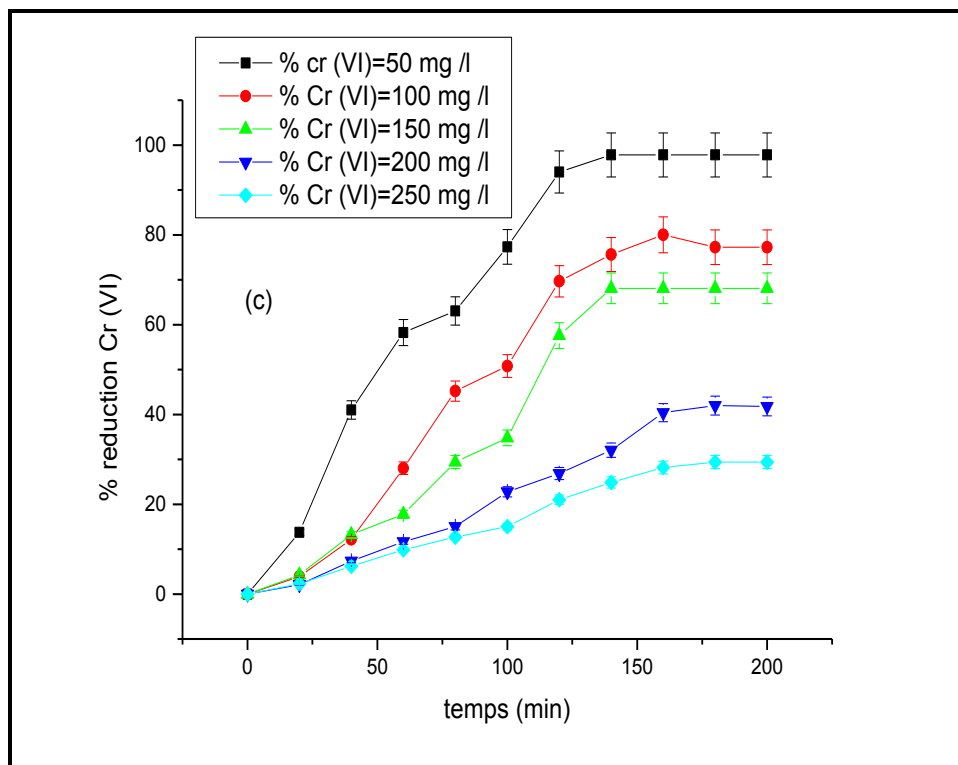
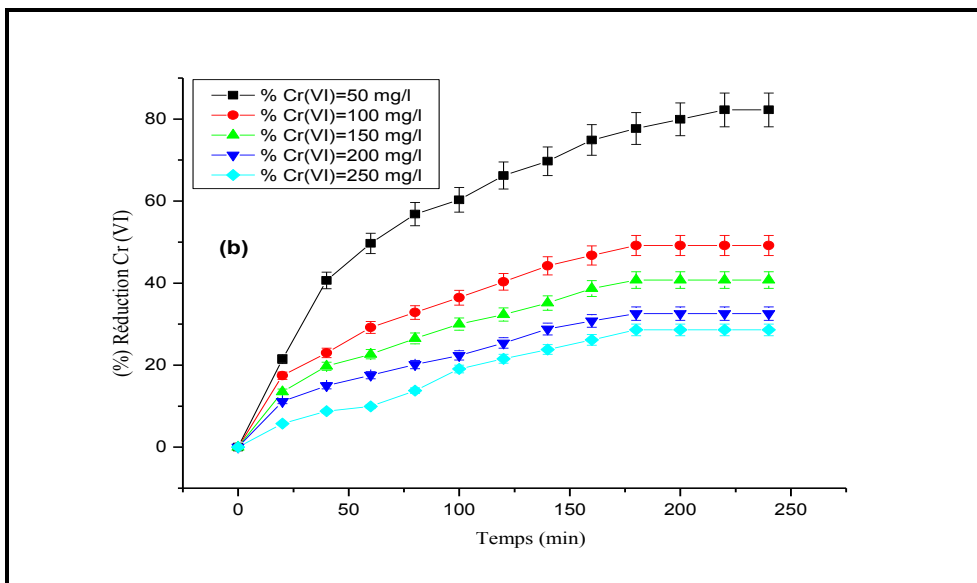
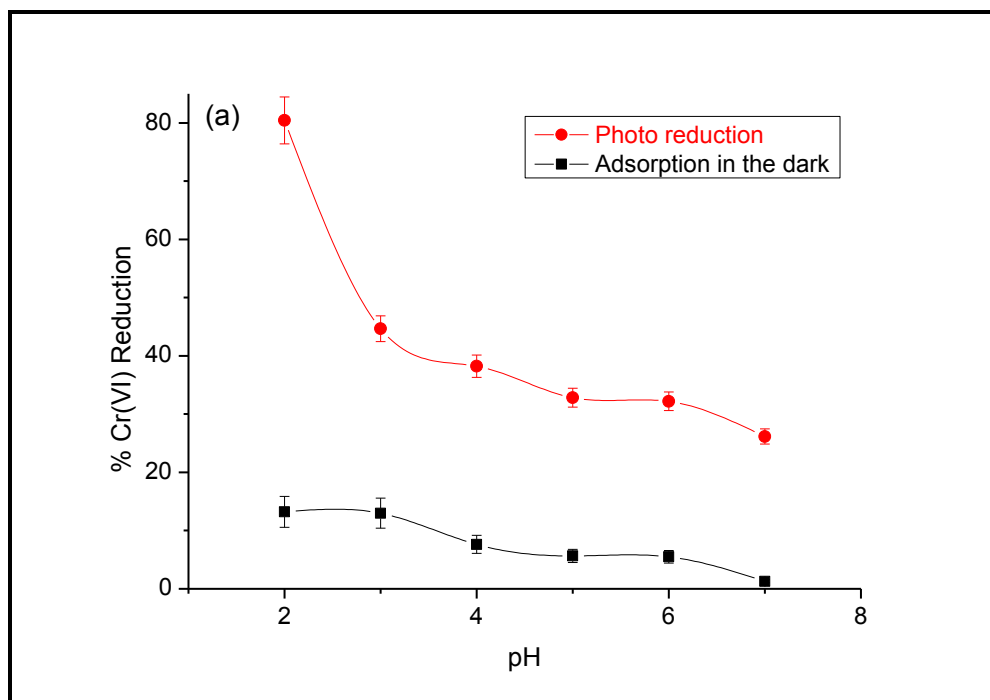


Figure IV.17 : Influence de la concentration initiale sur la photo réduction du chrome (VI)

(a) : $\text{AlPO}_4\text{-11}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ et (b) : $\text{SAPO-31}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ et (c): $\text{SAPO-5}/\text{Fe}_2\text{O}_3$

IV.2.1.3. Effet du pH

Le pH initial de la solution est un paramètre important qui doit être pris en considération lors de toute étude de photo réduction [1,21-24]. L'effet de ce facteur sur l'évolution de capacité de la photo réduction a été analysé sur une gamme de pH allant de 2 à 7. Les résultats présentés par la figure IV.18 montrent que la quantité maximale du chrome (VI) réduite se produit à pH optimal de 2 dans le cas de tous les composites utilisés. Des taux de réduction appréciables de l'ordre de 82 ; 99 et 96 % ont été obtenus pour les composites AlPO₄-11/Fe₂O₃, SAPO-31/Fe₂O₃ et SAPO-5/Fe₂O₃ respectivement. Le taux de photo réduction diminue avec l'augmentation de pH dans les trois cas des composites utilisés.



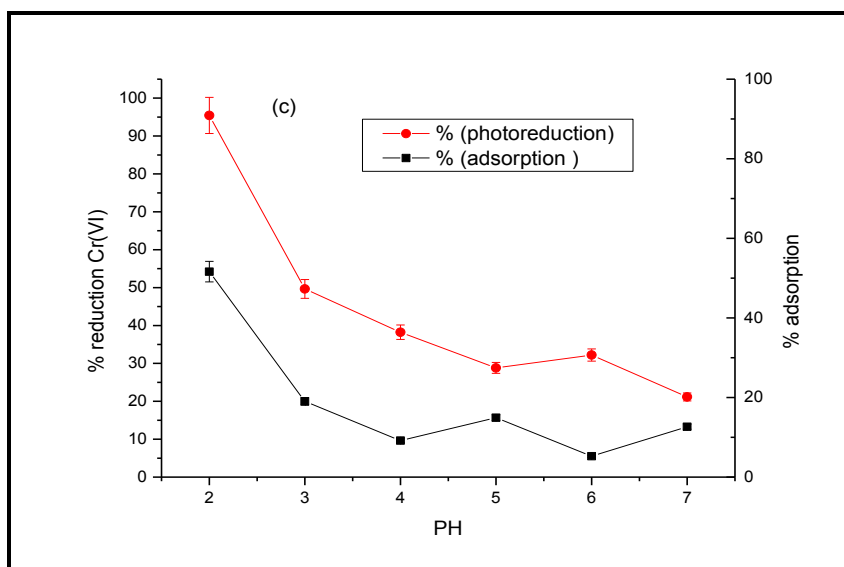
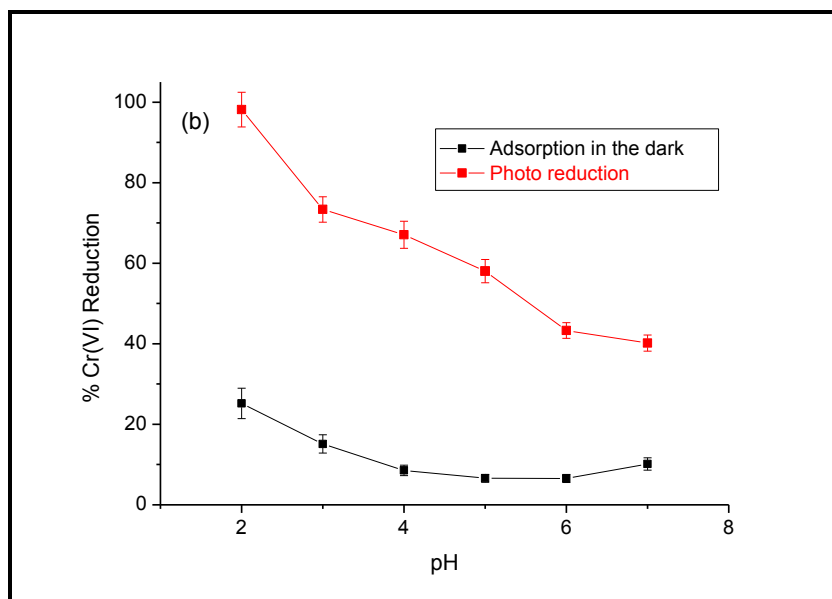


Figure IV.18 : Influence du pH sur la photo réduction du chrome (VI)

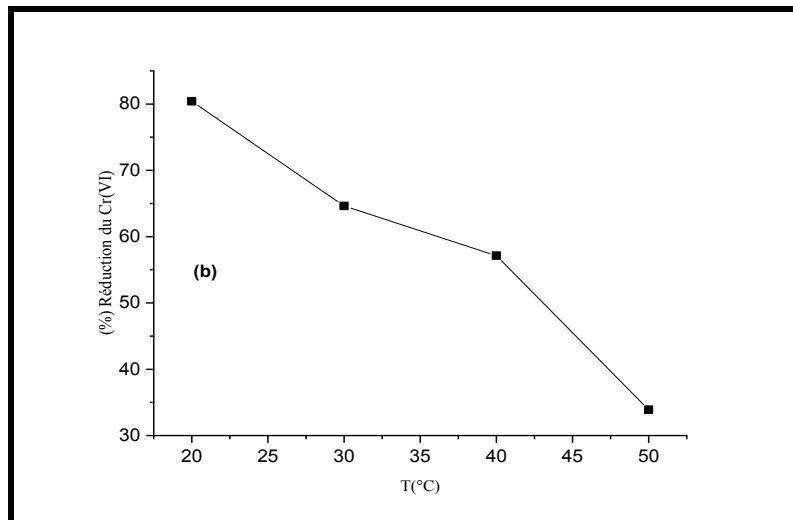
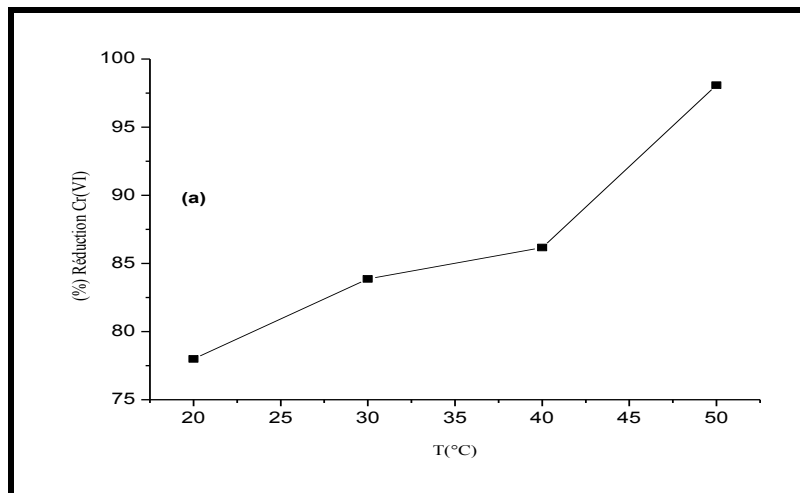
(a) : $\text{AlPO}_4\text{-11/Fe}_2\text{O}_3$;(b) : $\text{SAPO-31/Fe}_2\text{O}_3$ et (c) : $\text{SAPO-5/Fe}_2\text{O}_3$

IV.1.2.4. Effet de la température

L'étude de l'influence de la température sur la photo réduction du chrome (VI) sur les matériaux composites élaborés a été aussi réalisée pour les mêmes conditions que précédemment. Nous avons retenu quatre valeurs de températures : 25, 30, 40 et 50°C. Les résultats sont illustrés par la figure IV.19. Dans le cas du composite $\text{AlPO}_4\text{-11/Fe}_2\text{O}_3$ (FigIV.19(a)), le taux de photo réduction des ions chrome (VI) augmente avec l'augmentation

Application des matériaux élaborés dans l'adsorption des ions Cr^{6+} et la photocatalyse

de la température. Par conséquent, la photo réduction de ces ions semble être un phénomène endothermique et peut être du à une augmentation relative de la mobilité des ions Cr (VI) en solution [1,22]. Par contre dans les cas des composites SAPO-31/ Fe_2O_3 (FigIV.19(b)) et SAPO-5/ Fe_2O_3 (FigIV.19(c)), les taux de photo réduction des ions chrome (VI) diminuent avec l'augmentation de la température. Le phénomène de photo réduction est dans ces cas exothermique et il est favorable à faible température.



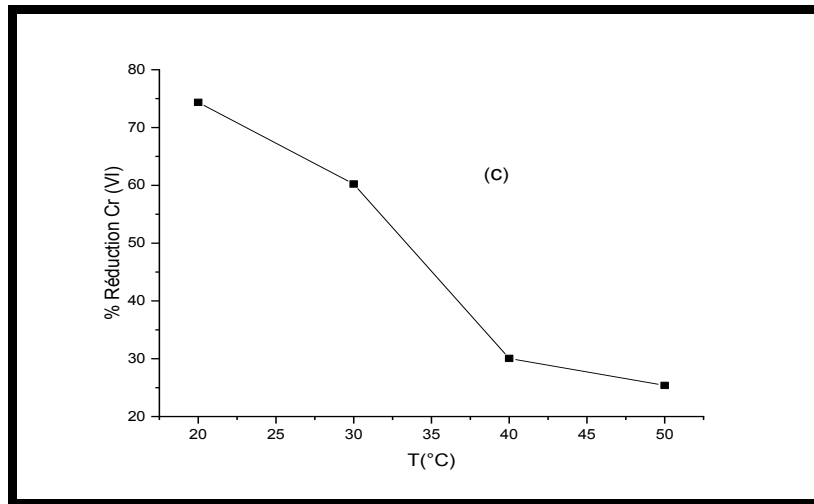


Figure IV.19. Influence de température sur la photo réduction du chrome (VI)

(a) : $\text{AlPO}_4\text{-11}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ et (b) : $\text{SAPO-31}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (c) : $\text{SAPO-5}/\text{Fe}_2\text{O}_3$

IV.1.2.5. Effet de l'acide oxalique

Dans cette étape, nous nous intéressons à l'effet de l'acide oxalique sur la photo réduction du chrome VI. Les résultats illustrés par la figure IV.20 montrent que l'acide oxalique joue un rôle important dans la photo réduction du chrome VI. Un taux de 99 % a été obtenu avec la présence de l'acide oxalique. Par contre, sans acide oxalique, un taux de 25 % est enregistré. Ce comportement s'explique au niveau de la jonction (bande de valence et bande de conduction) du semi-conducteur que l'acide oxalique empêche la photo corrosion en augmentant la séparation de charge des paires d'électron/trou (e^-/h^+), de ce fait améliorant la photo activité [16,17].

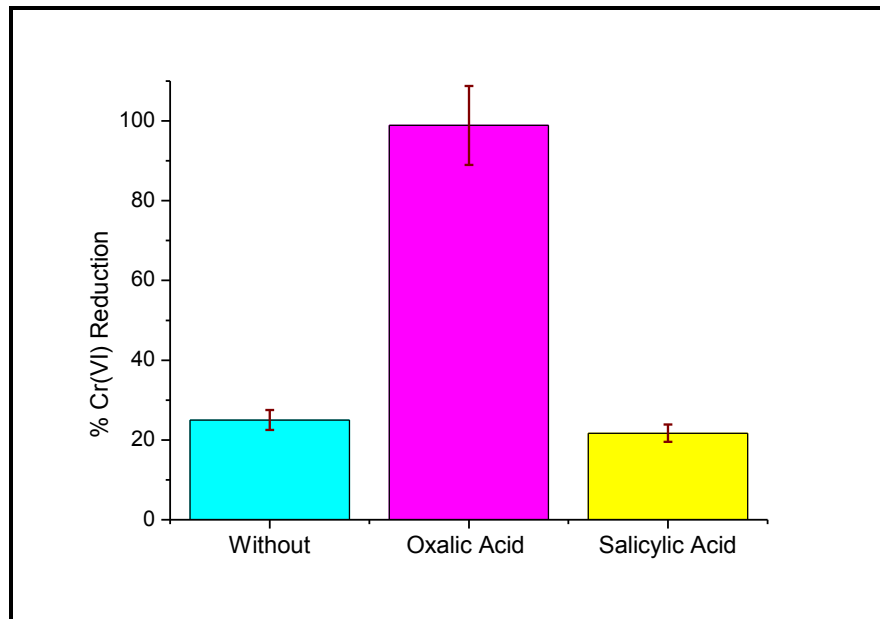


Figure IV.20 : Réduction du chrome (VI) sans et en présence de l'acide oxalique (C₀ = 50 mg/L, composite dose = 100 mg, dose des acides = 20 mg, pH = 2, T = 25°C).

VI.3. Thermodynamique de la réduction des ions Cr⁶⁺ par réaction de photo catalyse

Afin de déterminer les paramètres thermodynamiques de la réaction de réduction des ions chrome (VI) à savoir, l'enthalpie (ΔH°), l'entropie (ΔS°) et l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), nous avons utilisé les équations suivantes [19,25-26] :

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{IV.2})$$

Où :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (\text{IV.3})$$

Le coefficient de distribution K_c (mg/l) a été déterminé aux températures : 298, 303, 313 et 323 K en utilisant la relation suivante :

$$K_c = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \quad (\text{IV.4})$$

Le tracé des droites $\ln K_c = f(1/T)$ permet d'obtenir les valeurs de ΔH° (pente de la droite) et de ΔS° (ordonnée à l'origine) comme le montre les figures IV.21 à IV.23.

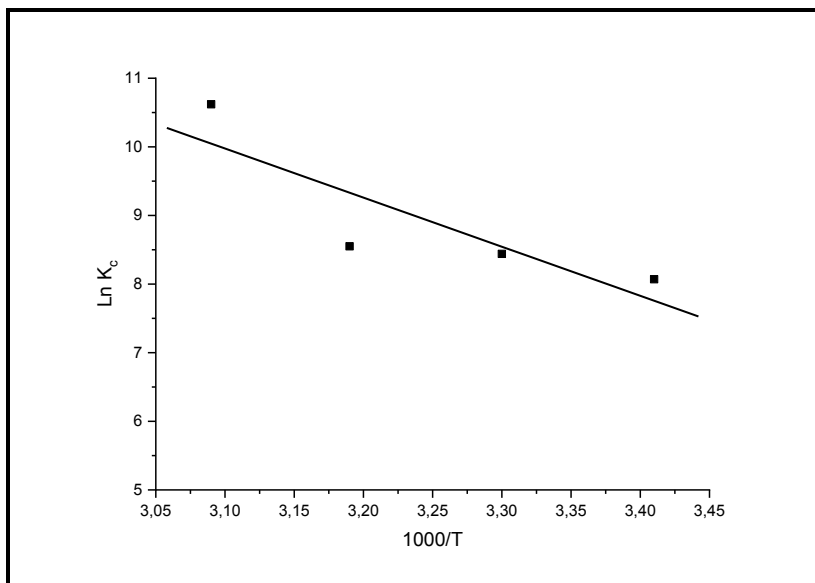


Figure IV.21. Variation de $\text{Ln } K_c$ en fonction de $1/T$. Cas de l' $\text{AlPO}_4\text{-11/Fe}_2\text{O}_3$.

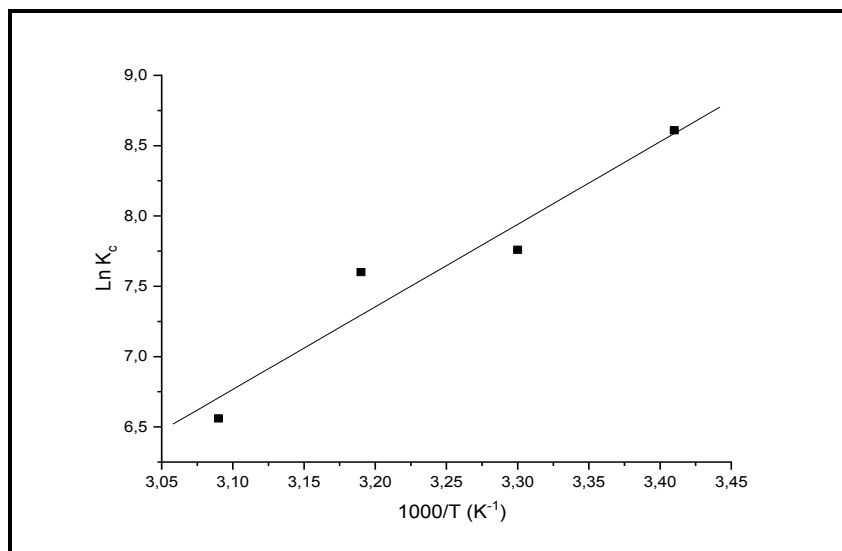


Figure IV.22. Variation de $\text{Ln } K_c$ en fonction de $1/T$. Cas de $\text{SAPO-31/Fe}_2\text{O}_3$.

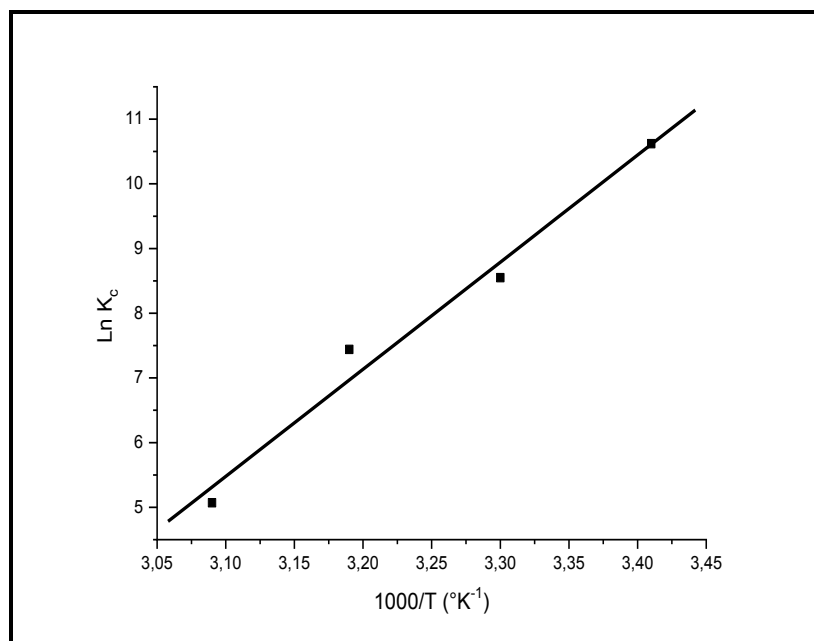


Figure IV.23. Variation de ln K_c en fonction de 1/T. Cas de SAPO-5/Fe₂O₃.

Ainsi, nous avons obtenu les valeurs de ΔS^0 , ΔH^0 et ΔG^0 qui sont regroupées dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7 : Paramètres thermodynamiques ΔS^0 , ΔH^0 et ΔG^0 des matériaux composites AlPO₄-11/Fe₂O₃, SAPO-31/Fe₂O₃ et SAPO-5/Fe₂O₃

Composite	ΔH^0	ΔS^0	ΔG^0 (kJ/mol)			
	(kJ/mol)	(J/mol.K)	298 K	303 K	313 K	323 K
SAPO-31/Fe ₂ O ₃	59,48	267,34	-20,18	-21,52	-24,19	-26,87
SAPO-5/Fe ₂ O ₃	137,676	381,186	-16,77	-18,74	-22,24	-28,51
AlPO ₄ -11/Fe ₂ O ₃	-48,82	-26,46	-40,93	-40,8	-40,5	-40,2

Les paramètres thermodynamiques de la réaction de photo réduction du chrome (VI) sur les composites SAPO-31/Fe₂O₃ et SAPO-5/Fe₂O₃ indiquent que la réaction est endothermique ($\Delta H^0 > 0$), que le processus est irréversible ($\Delta S^0 > 0$) et que la réaction est spontanée ($\Delta G^0 < 0$). Par contre dans le cas du composite AlPO₄-11/Fe₂O₃, les valeurs

Application des matériaux élaborés dans l'adsorption des ions Cr^{6+} et la photocatalyse

obtenues de l'enthalpie (ΔH°), l'entropie (ΔS°) et l'énergie libre (ΔG°) sont négatives montrant que la réaction cette fois ci est exothermique et spontanée.

Selon la littérature [5,19], l'entropie ΔS° reflète le changement qui se produit dans l'hydratation des ions lors de la réaction de photo réduction. La valeur ΔS° négative obtenue suggère que la libération d'eau des ions Fe(III) hydratés contribue au processus de réduction du Cr(VI) lors du passage du composite $\text{AlPO}_4\text{-11/Fe}_2\text{O}_3$ à la phase de solution. Par contre, la valeur de l'entropie de la réduction des ions chrome des autres matériaux composites SAPO-31/ Fe_2O_3 et SAPO-5/ Fe_2O_3 a été obtenue positive, indiquant une grande affinité de ces composites envers les ions Cr(VI). Leurs propriétés de surface acides élevées avec des valeurs négatives de charge/ TO_2 de - 0,1269 et - 0,2246 ont contribué à l'augmentation de l'entropie. Ainsi, la quantité d'oxyde de fer dans le composite influence directement le comportement thermodynamique de la réaction de photocatalyse hétérogène. L'augmentation de la quantité de fer dans ces composites favorise et augmente la réduction des ions chrome.

VI.4. Etude cinétique de la photo réduction des ions Cr^{6+} sur composites élaborés

Cette étude a été réalisée selon les données présentées dans le chapitre I. Les valeurs des constantes cinétiques apparentes K_{app} sont déduites du tracé de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps [6]. Les figures IV.24 à IV.26 montrent ces tracés dans le cas des catalyseurs $\text{AlPO}_4\text{-11/Fe}_2\text{O}_3$, SAPO-31/ Fe_2O_3 et SAPO-5/ Fe_2O_3 respectivement.

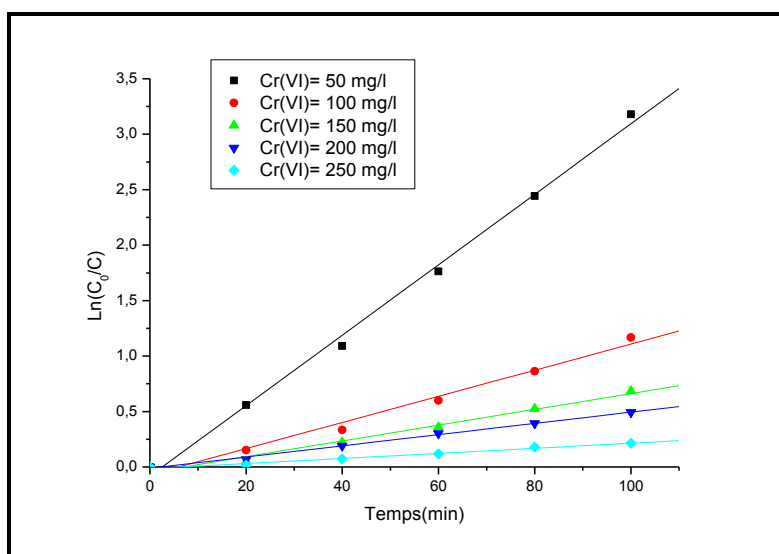


Figure IV.24. Cinétique de la photoréduction du chrome (VI) sur composite $\text{AlPO}_4\text{-11/Fe}_2\text{O}_3$ à différentes concentrations

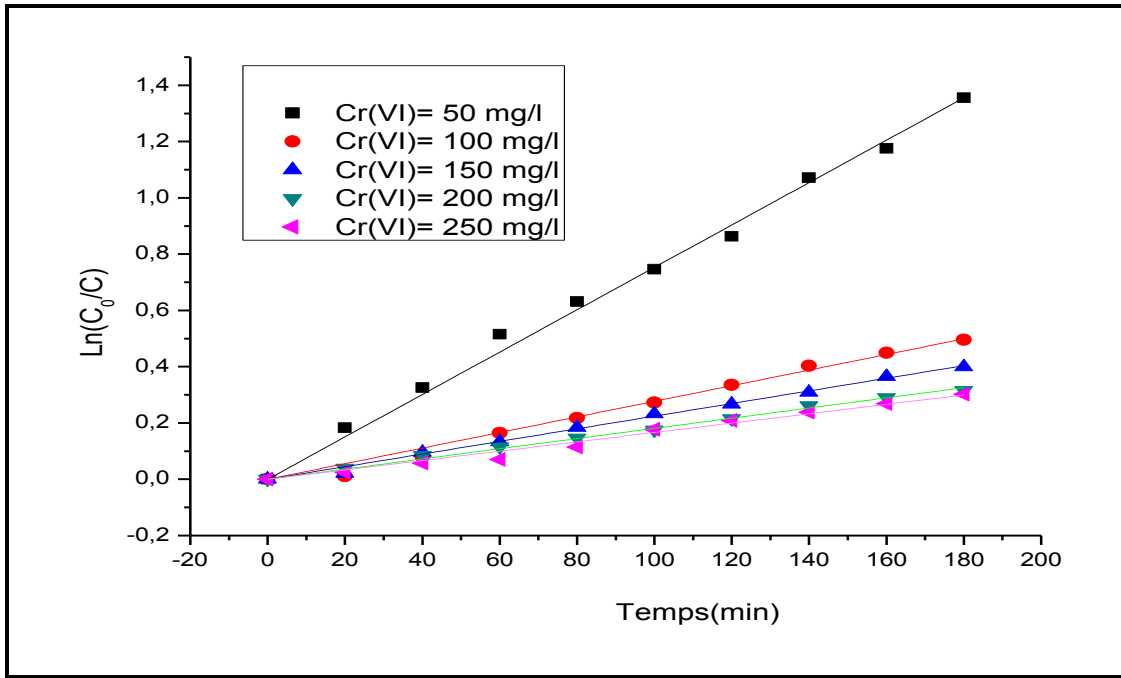


Figure IV.25. Cinétique de la photoréduction du chrome (VI) sur composite SAPO-31/ Fe_2O_3 à différentes concentrations

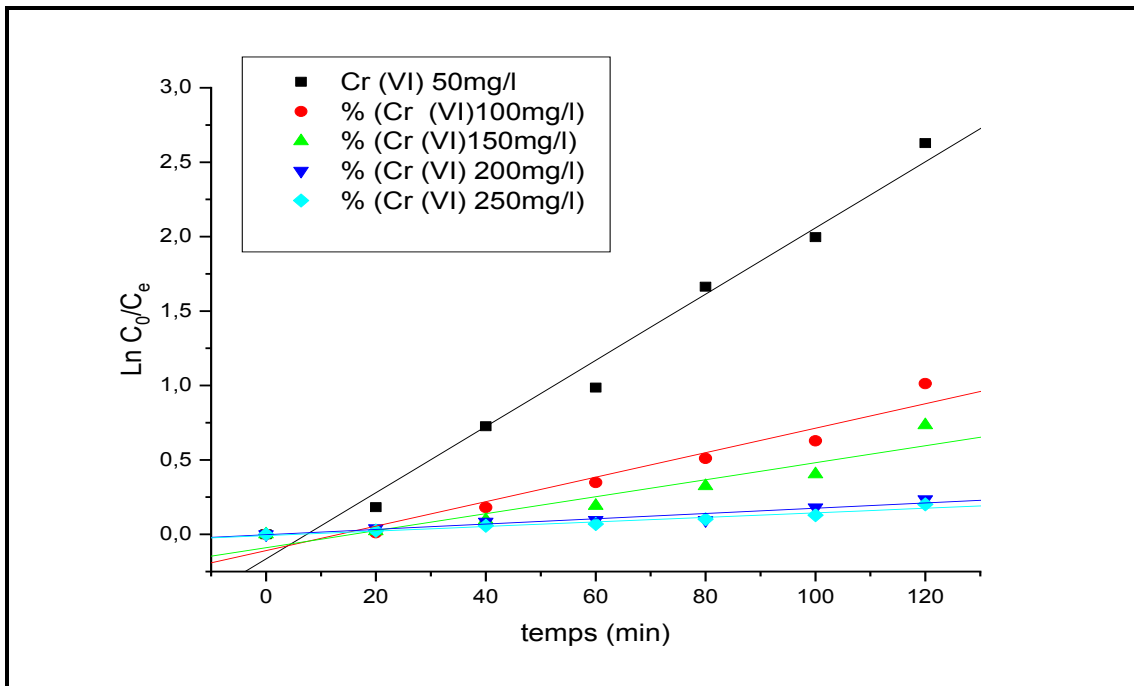


Figure IV.26. Cinétique de la photoréduction du chrome (VI) sur composite SAPO-5/ Fe_2O_3 à différentes concentrations

Les valeurs des constantes cinétiques apparentes K_{app} sont regroupées dans les tableaux IV.8 à IV.10. La variation de ces constantes cinétiques en fonction de la concentration initiale des ions Cr^{6+} a été aussi étudiée. Une augmentation de la concentration

Application des matériaux élaborés dans l'adsorption des ions Cr⁶⁺ et la photocatalyse

entraîne une diminution des constantes apparentes K_{app} comme la montre les figures IV.27 à IV.29.

Tableau IV.8. Paramètres cinétiques de la photo réduction du chrome VI. Cas du composite AlPO₄-11/Fe₂O₃

C ₀ (mg/l)	R ²	K _{app} (mn ⁻¹)	1/K _{app}	K _r (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	K _s (L mg ⁻¹)
37,02	0,996	0,021	47,62	0,97	0,18
87,44	0,985	0,011	90,91		
132,54	0,984	0,007	142,85		
188,01	0,996	0,005	200		
231,54	0,984	0,002	500		

Tableau IV.9. Paramètres cinétiques de la photo réduction du chrome VI. Cas du composite SAPO-31/Fe₂O₃

C ₀ (mg/l)	R ²	K _{app} (mn ⁻¹)	1/K _{app}	K _r (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	K _s (L mg ⁻¹)
47,14	0,997	0,007	142,85	0,18	0,22
83,48	0,993	0,002	500		
132,51	0,995	0,002	750		
185,02	0,997	0,001	1000		
241,58	0,988	0,001	1000		

Tableau IV.10. Paramètres cinétiques de la photo réduction du chrome VI. Cas du composite SAPO-5/Fe₂O₃

C ₀ (mg/l)	R ²	K _{app} (mn ⁻¹)	1/K _{app}	K _r (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	K _s (L mg ⁻¹)
36,14	0,991	0,022	45,45	0,19	0,34
72,48	0,972	0,008	125		
131,51	0,948	0,005	200		
175,02	0,96	0,001	1000		
221,58	0,974	0,001	1000		

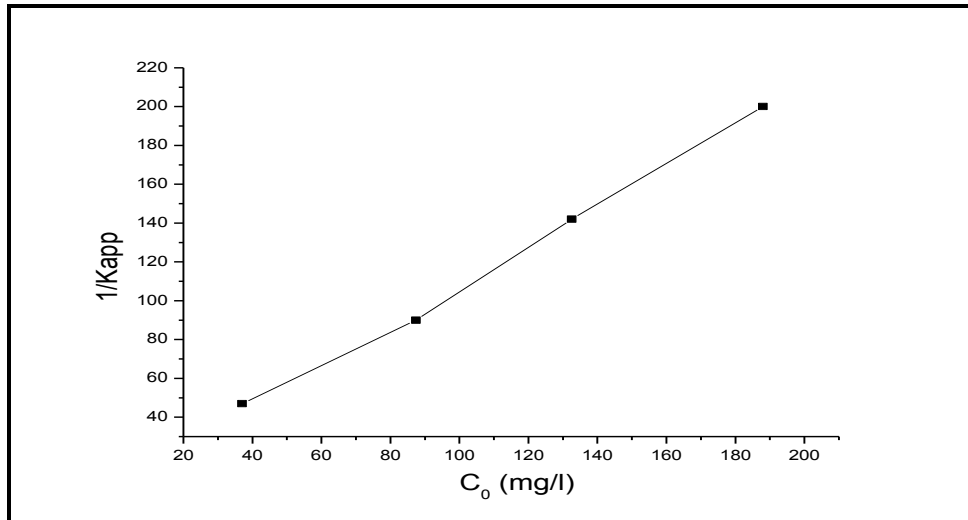


Figure IV.27. Variation de $1/K_{app}$ en fonction de la concentration initiale C_0 . Cas du composite $\text{AlPO}_4\text{-11/Fe}_2\text{O}_3$.

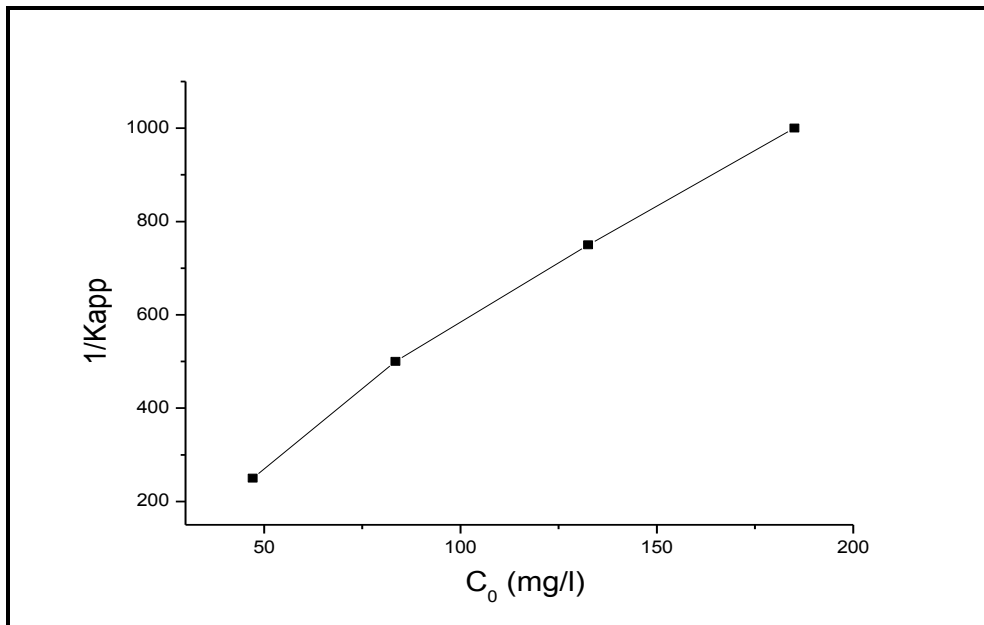


Figure IV.28. Variation de $1/K_{app}$ en fonction de la concentration initiale C_0 . Cas du composite $\text{SAPO-31/Fe}_2\text{O}_3$.

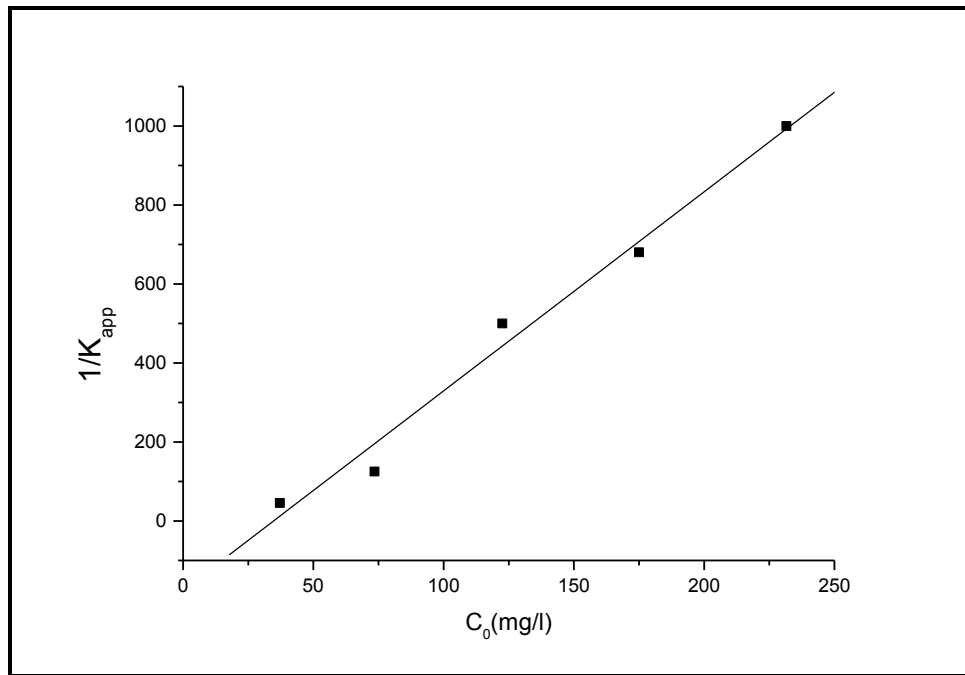


Figure IV.29. Variation de $1/K_{app}$ en fonction de la concentration initiale C_0 . Cas du composite SAPO-5/ Fe_2O_3 .

Les valeurs des constantes cinétiques apparentes K_{app} sont donc dépendantes des concentrations initiales des ions Cr^{6+} (HCrO_4^-). Le processus de cette réaction de photocatalyse suit bien la cinétique de pseudo premier ordre (PPO) qui est rationalisée par le modèle de Langmuir-Hinshelwood (LH) [6,21]. Ce modèle est valable pour les réactions ayant lieu à l'interface solide-liquide comme dans notre cas. En modifiant le modèle LH en introduisant les constantes d'équilibre d'adsorption de Langmuir (K_s) et de vitesse de réaction (K_r) par l'expression décrite dans le chapitre 1 ($K_{app} = K_r K_s$), le tracé de ($1/K_{app}$) en fonction de C_0 permet l'obtention des constantes (K_s) et (K_r) (Fig.IV.27 à IV.29). Ces valeurs sont regroupées aussi dans les tableaux IV.8 à IV.10.

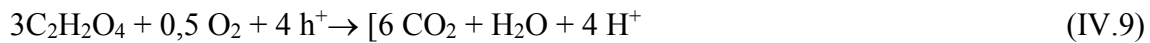
VI.5. Proposition de mécanisme de réduction des ions Cr^{6+}

D'après cette étude, nous pouvons proposer le mécanisme de réduction des ions Cr^{6+} (HCrO_4^-) en Cr^{3+} sur nos matériaux composites à caractères semi conducteurs. Grâce à l'hématite (Fe_2O_3) incluse par dopage dans les trois matériaux élaborés, une réaction spontanée se produit à l'interface du solide comme suit [27].

Application des matériaux élaborés dans l'adsorption des ions Cr⁶⁺ et la photocatalyse



Dans cette réaction de réduction, nous avons utilisé de l'acide oxalique (C₂H₂O₄) qui présente une certaine stabilité et moins oxydable que d'autres acides [16-17]. Sa minéralisation totale se produit par l'intermédiaire du processus de bande de valence de trous et empêche la photo corrosion et par conséquent, augmente la séparation de charge des paires d'électron/trou (e⁻/h⁺), de ce fait améliore la photoactivité. Cette réaction est comme suit :



Ces résultats de photo réduction obtenus dans ce cadre concordent parfaitement à ceux obtenus avec d'autres matériaux de types argiles [6], zéolites [3-7], charbons actifs [28-29], hétéro systèmes comme CuFe₂O₄/CdS et Bi₂O₃-ZrO₂ [21,30], biomasses [1,31] et mêmes des algues marines [23].

Références bibliographiques

- [1] Ladjali S., Amokrane S., Mekatel E.H., Nibou D. Adsorption of Cr(VI) on *Stipa tenacissima* L (Alfa): Characteristics, kinetics and thermodynamic studies. *J.Sep.Sci.Tech* 54 (6) 876-887. (2019)
- [2] Barkat M., Nibou D., Chegrouche S., Mellah A. Kinetics and thermodynamics studies of chromium (VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions. *Chem. Eng. Proc. Pro. Intens.* 48 (1) 38-47. (2009)
- [3] Leyva-Ramos R., Jacobo-Azuara A., Diaz-Flores P.E., Guerrero-Coronado R.M., Mendoza-Barron J., Berber-Mendoza M.S. Adsorption of chromium(VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolites. *Coll. Surf. A: Phy. Eng. Aspects* 330 35–41. (2008)
- [4] Esmaeili A., Ghasemi S., Zamani F. Investigation of Cr(VI) adsorption by dried brown algae *sargassum* sp. and its activated carbon. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 31 (4) 11-19. (2012)
- [5] Barrer R. Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves. Ed. Academic Press (1978)
- [6] Mekatel H., Amokrane S., Bellal B., Trari M., Nibou D.) Photocatalytic reduction of Cr (VI) on nanosized Fe₂O₃ supported on natural Algerian clay: characteristics, kinetic and thermodynamic study. *Chem. Eng. J.* 200 611-618. (2012)
- [7] Wang C., Shia H., Li Y. Synthesis and characteristics of natural zeolite supported Fe³⁺-TiO₂ photocatalysts. *App. Surf. Sci.* 257 6873-6877. (2011)
- [8] Mirtta P., Sarkara D., Chakrabartia S., Dutta B. K. Reduction of hexa-valent chromium with zero-valent iron: Batch kinetic studies and rate model. *Chem. Eng. J.* 171 54-60. (2011)
- [9] Flanigen E.M., Patton R.L., Wilson S.T. *Studies in Surface Science and Catalysis, Innovation in Zeolite Materials Science; Proceedings of International Symposium Nieuwpoort (Belgium) 1987*, Eds P. J. Gorbet, W.J. Mortier, E.F. Vansant and G. chulz-Ekolff, Amsterdam – Oxford- New York- Tokyo (1988).
- [10] Wilson S.T., Lok B.M., Messina C.A., Cannan T.R., Flanigen E.M. (1982)Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline

- inorganic solids. *J. Am. Chem. Soc.* 104 1146-1147.
- [11] Oliver S., Kuperman A., Ozin G.AA New Model for Aluminophosphate Formation: Transformation of a Linear Chain Aluminophosphate to Chain, Layer, and Framework Structures. *Angewandte Chemie International Edition*, 37 46-62. . (1998)
- [12] Bilba A., Azzouz A., Naum N., Nibou D. Synthesis and characterization of an aluminophosphate material with AlPO-15 framework type structure. *Stu. Surf. Sci. Catal. 84* 605-612. (1994)
- [13] Khemaissia S., Nibou D., Amokrane S., Lebaili N Use of AlPO-11, SnAPO-11, SAPO-31 and SAPO-41 Elaborated Solid Materials as Catalysts in Ammonia Alkylation Reaction. *J. Appl. Sci.* 7 (16) 2371-2375. . (2007)
- [14] Hulea V., Bilba N., Lupascu M., Dumitriu E., Nibou D., Lebaili S., Kessler H Study of the transalkylation of aromatic hydrocarbons over SAPO-5 catalyts. *Microp. Mate.* 8 201-206. . (1997)
- [15] Hong M., Shiguang Li, John Falconer L., Richard D.N. Hydrogen purification using a SAPO-34 membrane. *J. Memb. Sci.* 307 277–283 (2008)
- [16] Mekatel E.H., Trari M., Nibou D., Ibtissam S., Amokrane S Preparation and characterization of α -Fe₂O₃ supported clay as novel photocatalyst for hydrogen evolution. *Inter. J. Hydro. Energ*, 44 (21) 10309-10315. . (2019)
- [17] Barquist K., Larsen S.C. Chromate adsorption on bifunctional, magnetic zeolite composites. *Micro. Meso. Mater.* 130 197–202. (2010)
- [18] Zeng Y., Woo H., Lee G., Park J. Adsorption of Cr(VI) on hexadecylpyridinium bromide (HDPB) modified natural zeolites. *Micro. Meso. Mater.* 130 83–91(2010).
- [19] Ferhat D., Nibou D., Mekatel E.H., Amokrane S. Adsorption of Ni²⁺ ions onto NaX and NaY zeolites: Equilibrium, kinetic, intra crystalline diffusion and thermodynamic studies. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, 38 (6) 63-81(2019).
- [20] Liu S.S., Chen Y.Z., Zhang L.D., Hua G.M., Xu W., Li N., Zhang Y. Enhanced removal of trace Cr(VI) ions from aqueous solution by titanium oxide-Ag composite adsorbents. *J. Hazard. Mater.* 190 723-728(2011).
- [21] Nasrallah N., Kebir M., Koudri Z., Trari M. Photocatalytic reduction of Cr (VI) on the novel hetero-system CuFe₂O₄/CdS. *J. Hazard. Mater.* 185 1398–1404(2011).

- [22] Kebir M., Chabani M., Nasrallah N. Bensmaili A., Trari M., Coupling adsorption with photocatalysis process for the Cr (VI) removal. *Desalination* 270 166-173(2011).
- [23] Aid A., Amokrane S., Nibou D., Mekatel E., Trari M., Hulea V. Modeling biosorption of Cr (VI) onto *Ulva compressa* L. from aqueous solutions. *Wat. Sci. Tech.* 77 (1) 60-69 (2018).
- [24] Dakiky M., Khamis M., Manassra A., Mereb M. Selective Adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbants. *Adv. Environ. Res.* 6 533-540 (2002).
- [25] Nibou D., Mekatel H., Amokrane S., Barkat M., Trari M. Adsorption of Zn²⁺ ions onto NaA and NaX zeolites: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *J. Hazard. Mater.* 173 637-646 (2010)
- [26] Barkat M., Nibou D., Amokrane S., Chegrouche S., Mellah A Uranium (VI) adsorption on synthesized 4A and P1 zeolites: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Com. Rend. Chim.* 18 (3) 261-269. (2015)
- [27] F. Sebati, D. Nibou, S.Amokrane, Comparative study of the adsorption and photo-reduction of hexavalent chromium onto AlPO₄-11 and SAPO-31 substituted Fe₂O₃ from aqueous solutions: Synthesis, characterization, kinetic and thermodynamic studies, *Sep. Sci. Technol.* 56 2011–2025. (2021)
- [28] Ba S., Ennaciri K., Yaacoubi A., Alagui A., Bacaoui A. Activated carbon from olive wastes as an adsorbent for chromium ions removal. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 37 (6) 107-123. (2018)
- [29] Hu B., Ai Y., Jin J., Hayat T., Alsaedi A., Zhuang L., Wang X. Efficient elimination of organic and inorganic pollutants by biochar and biochar-based materials. *Biochar.* 2, 47-64(2020)
- [30] Vignesh K., Priyankab R., Rajarajanc M., Suganthia A. Photoreduction of Cr (VI) in water using Bi₂O₃–ZrO₂ nanocomposite under visible light irradiation. *Mate. Sci. Eng. B*, 178(2) 149–157 (2013).
- [31] Jamshaid I.M., Cecil F., Khalil A., Munawar I., Mushtaq M., Naeem M.A., Bokhari T.H. Kinetic Study of Cr(III) and Cr(VI) biosorption using *rosa damascena* phytomass: a rose waste biomass. *J. Chem.*, 25 2099-20103. (2013)

- [32]** I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part 1. Solids, J. Am. Chem. Soc, 38 2221-2295 (1916).
- [33]** Benmessaoud A., Nibou D., Mekatel EH., Amokrane S., A comparative study of the linear and non-linear methods for determination of the optimum equilibrium isotherm for adsorption of Pb²⁺ ions onto Algerian treated clay, Iran. J. Chem. Chem. Eng., 39 (4) 153-171 (2020).
- [34]** Houhoune F., Nibou D., Chegrouche S., Menacer S., Behaviour of modified hexadecyltrimethylammonium bromide toward uranium species, J. Env. Chem. Eng. 4 (3): 3459-3467 (2016).
- [35]** Laib Radouane , Amokrane Samira, Nibou Djamel, Trari Mohamed, Removal of the cationic textile dye by Recycled newspaper pulp and its cellulose microfibers extracted: characterization, release, and adsorption studies. Iran. J. Chem. Chem. Eng., 40 (1) 133-141(2021)

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Le présent travail a permis de mettre en évidence les conclusions concernant l'élaboration des matériaux aluminophosphates et dérivés et leurs applications dans l'adsorption et la photo réduction des ions métalliques de chrome (VI).

L'élaboration des différents matériaux solides a permis de mieux comprendre les étapes de préparation et notamment de maîtriser ces procédés dans des conditions hydrothermales optimales. Ainsi,

- le matériau aluminophosphate $\text{AlPO}_4\text{-11}$ a été élaboré à une température de cristallisation de 200°C pendant un temps de contact de 48 h et sous pression autogène.
- le matériau silicoaluminophosphate SAPO-31 a été élaboré à une température de cristallisation de 200°C pendant un temps de contact de 24 h et sous pression autogène.
- le matériau silicoaluminophosphate SAPO-5 a été élaboré à une température de cristallisation de 225°C pendant un temps de contact de 24 h et sous pression autogène.
- les matériaux métalloaluminophosphate $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AlPO}_4\text{-11}$ et métalosilicoaluminophosphate $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-31}$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-5}$ ont été préparés par la méthode d'imprégnation à une température de calcination de 450°C et pendant un temps de contact de 6 h.
- les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X des matériaux élaborés ont été comparés avec ceux de la littérature. Cette comparaison a permis l'identification de ces matériaux qui sont préparés par dopage de Fe_2O_3 .
- L'observation à l'aide de la microscopie électronique à balayage a permis d'observer la morphologie des cristaux élaborés ainsi que leurs dimensions.
- la technique de spectroscopie d'énergie dispersive (EDS) a permis l'analyse qualitative des différents éléments présents dans la charpente des structures élaborées.

- Les analyses thermo gravimétriques ATG et thermo différentielles ATD des différents matériaux élaborés montrent des pertes de masse de 1,3 et 2,8 % pour l'AlPO₄-11 et le SAPO-31 respectivement et une bonne stabilité à 900°C.
- la technique de spectroscopie infrarouge a permis la caractérisation des bandes d'absorption attribuées aux différentes liaisons caractéristiques des structures des silicoaluminophosphates : Al-O, P-O et Si-O.

Les matériaux élaborés AlPO₄-11, SAPO-31, SAPO-5 et SAPO-40 ont été testés dans une première étape dans l'adsorption du Cr (VI). Ainsi les résultats suivants ont été obtenus :

- Les matériaux AlPO₄-11 et SAPO-31 ont manifesté de faibles taux d'adsorption de chrome VI de 20 et 25% respectivement. Les quantités adsorbées en chrome ne dépassent pas les 2,5 mg/g pour ces matériaux.
- Les matériaux SAPO-5 et SAPO-40 ont enregistré des meilleurs taux d'adsorption de chrome VI de plus de 55 et 75% respectivement. Par contre, ils ont manifesté des capacités maximales d'adsorption plus grande de l'ordre de 119 et 91 mg/g.
- L'étude paramétrique d'adsorption du chrome sur SAPO-5 et SAPO-40 a révélée les conditions optimales : Concentration en chrome : 50mg/L, pH : 2, T : 20°C et masse d'adsorbant : 120 mg (SAPO-40) et 80 mg (SAPO-5).
- L'étude des isothermes d'équilibre d'adsorption des ions chrome VI sur ces matériaux montre que le modèle de Langmuir est le plus approprié et que l'adsorption se fait en monocouche et aussi favorable selon les coefficients de séparation R_L compris entre 0 et 1.
- L'étude cinétique de la réaction d'adsorption des ions chrome VI sur les matériaux SAPO-40 et SAPO-5 montre que le modèle de premier ordre PPO est le mieux approprié.
- L'étude thermodynamique de la réaction des ions chrome VI sur les matériaux SAPO-40 et SAPO-5 révèle un processus endothermique favorisé à température élevée et de nature physique.

Comme le chrome hexavalent est fortement toxique et son adsorption par les matériaux $\text{AlPO}_4\text{-11}$ et SAPO-31 n'est pas élevée, nous avons utilisé une autre stratégie qui a été démontrée. Il s'agit de la photo réduction du chrome (VI) sur les matériaux $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AlPO}_4\text{-11}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-31}$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-5}$ obtenus par dopage de Fe_2O_3 . Il a été démontré que le chrome hexavalent est réduit en lumière visible à des taux très élevés (99 %).

- Le semi-conducteur utilisé (Fe_2O_3) est peu coûteux, non toxique et son avantage est qu'un changement de pH permet un ajustement de la bande de conduction (BC) en ce qui concerne le niveau de $\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^{3+}$.
- La réduction est sensiblement augmentée en présence de l'acide oxalique ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) qui favorise la séparation de charge et l'oxygène dissous est nécessaire pour la photo catalyse.
- La photo réduction obéit à une cinétique de pseudo premier ordre (PPO) et la dépendance de la constante cinétique apparente (k_{app}) à l'égard de la concentration initiale en Cr (VI) peut être exprimée par une équation linéaire. Les données expérimentales sont en accord et s'ajustent bien avec le modèle de Langmuir–Hinshelwood (LH).
- L'étude thermodynamique montre que le processus de la photo réduction du chrome (VI) sur le composite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AlPO}_4\text{-11}$ est exothermique. Par contre, il est endothermique sur les composites $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-31}$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SAPO-5}$.

En perspective, nous souhaiterons qu'il y'aurait une continuation à l'utilisation d'autres cations nuisibles à l'environnement et l'amélioration des résultats obtenus par l'optimisation des conditions d'élaboration et à l'utilisation d'autres moyens de caractérisation.