

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE HASSIBA BENBOUALI-CHLEF
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de Master Académique
Domaine : Sciences de la Matière
Filière : Chimie
Spécialité : catalyse et caractérisation physico-chimique «CCPC »

Par : BOUFADES DAOUIA

Thème :

**Synthèse et caractérisation des catalyseurs phosphate de titane.
Application, propriétés de dépollution par adsorption et photocatalyse**

Soutenu publiquement le 31 Mai 2016, devant le jury composé de :

Mr. Y. Laidani.....	Maître de Conférences A, UHBC	Président
Mme. E. Mokrane.....	Maitre Assistante A, UHBC.....	Encadreur
Mme. N. Tahraoui Douma.....	Maître de Conférences B, UHBC	Examinateur
Mlle. N. Fodil cherif	Chargée de Recherche, CRAPC.....	Examinateur
Mlle. F. Kefif.....	Maitre Assistante B, UHBC.....	Examinateur

Résumé

Dans ce travail, les catalyseurs TiPO ont été synthétisés avec différents rapports molaires P/Ti allant de 0 à 2.5, puis caractérisés par différentes méthodes comme l'ICP, BET, DRX, FTIR, ATD-ATG, UV-solide et enfin la MEB. Dans le but d'optimiser la purification de l'eau et le traitement des eaux usées. Nous avons testé des catalyseurs de type TiPO sur deux procédés distincts pour l'élimination de deux colorants synthétiques, soient l'orange de méthylène (OM) et le bleu de méthylène (BM). Le premier procédé est l'adsorption sur les catalyseurs TiPO. Il nous a permis d'évaluer l'influence de certains paramètres telle que la masse du catalyseur et la concentration des colorants. Dans le deuxième procédé, nous avons testé la dégradation de ces polluants par photocatalyse hétérogène en utilisant le système photocatalytique TiPO. Les résultats obtenus nous ont permis de montrer que ces catalyseurs ont des propriétés d'adsorption et de photocatalyse, capables d'éliminer les composés organiques présents dans les eaux usées et polluées. La cinétique de dépollution varie selon le type de procédé, le type du catalyseur et sa quantité.

Mots clé : phosphate de titane, oxyde de titane, adsorption, photocatalyse

Abstract

In this work, TiPO catalysts were synthesized with different molar ratios P/Ti from 0 to 2.5, and characterized by different methods: ICP, BET, XRD, FTIR, DTA-TGA, UV-solid and MEB. In order to optimize the water purification and wastewater treatment, TiPO catalysts are tested on two different processes of elimination of two synthetic dyes, the orange methylene (OM) and blue methylene (MB). The first process is the adsorption on the TiPO catalysts. In order to evaluate the influence of some parameters, such as the mass of the catalyst and concentration of the dyes. In the second method, we tested the degradation of these pollutants by heterogeneous photocatalysis using photocatalytic system TiPO. The obtained results have enabled us to show that these catalysts have properties of adsorption and photocatalysis, Able to remove organic compounds in wastewater and polluted. Decontamination kinetics varies by type of process, the type and quantity of catalyst.

Keywords: titanium phosphate, titanium oxide, adsorption, photocatalysis

Dédicaces

Je dédie enfin ce travail à ma chère famille qui m'a soutenue et encouragée, ainsi qu'à mes amis, et à toute personne ayant contribué à ce modeste travail.

A la mémoire de mon défunt grand-père

A ma très chère mère

A mon père

A mes frères et sœurs

A tous ceux qui me sont chers

*Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir permis
d'accomplir ce travail.*

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire pédagogique des masters catalyse de la Faculté des Sciences du Département de Chimie de l'Université HASSIBA BEN BOUALI Chlef (U.H.B.C.) ; En collaboration avec le Laboratoire de recherche des Matériaux Catalytiques et Catalyse en Chimie Organique (LMCCCO) de la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENNE (U.S.T.H.B.), sous la direction de Mme E. MOKRANE Chef de Spécialité en Master Catalyse. Qu'il me soit permis de lui témoigner ma plus profonde reconnaissance et mes sincères remerciements, pour avoir cru en moi, dirigé et soutenu mon travail, sans oublier les conseils éclairés et les encouragements qu'elle n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait le Docteur Y. LAIDANI, Maître de conférences à l'UHBC, en acceptant de présider le jury de ce mémoire.

Mon grand respect et mes vifs remerciements vont à Madame le Docteur N. TAHRAOUI DOUMA, Maître de conférences à l'UHBC, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie vivement Mademoiselle N. FODIL CHERIF, Chargée de Recherche au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyse Physico-Chimique (C.R.A.P.C.) pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de venir participer à ce jury.

J'exprime mes profonds remerciements à Mademoiselle F. KEFIF, Maître assistante à l'UHBC, pour son aide précieuse et ses conseils judicieux ainsi que pour avoir accepté de participer au jury.

Je remercie Le Professeur A. Barama la directrice du LMCCCO, USTHB et L. PINARD directeur de recherche à l'Institut de Chimie des Milieux et des Matériaux de Poitiers (IC2MP), Université de Poitiers, France ; pour avoir mis à notre disposition le montage photocatalytique et les appareils des différentes techniques de caractérisation existant dans leurs structures respectives.

Mes remerciements vont également à tous mes Enseignants de graduation qui ont participé à ma formation, qu'ils veuillent bien trouver ici l'expression de ma gratitude.

Je ne saurai oublier, Mademoiselle K. BENTOUTA et Monsieur A. MOUMNA Ingénieurs au laboratoire pédagogique des masters en chimie de notre département, et Monsieur S.E. Amaroun, Ingénieur au Laboratoire de Biotechnologie Microbienne et Végétale (LBMV) du département de biologie de notre faculté, pour leur assistance, les conseils constructifs et les critiques pertinentes qu'ils m'ont prodigués tout au long de ce travail.

J'exprime mes remerciements à tous mes collègues de master en chimie pour l'atmosphère agréable qu'ils ont su créer et entretenir au sein de notre équipe.

Liste des Abréviations

PN : phosphate naturel

ADN : l'acide désoxyribonucléique

ODH : oxydés hydrogénation

OM : orange méthylène

BM : bleu méthylène

SC : semi-conducteur

BV : bande de valence

BC : bande de conduction

S.D.O : Djebel Onk

SONAREM : Société Nationale des Recherches Géologiques et Minières

L'E.N. FERPHO : Entreprise Nationale du Fer Et du Phosphate

l'EREM : Entreprise de Recherches Minières

TiO₂ : oxyde de titane

ICP : analyse élémentaire par spectrométrie plasma à couplage inductif

BJH : Barrett, Jayne et Halenda

BET : Brunauer-Emmet-Teller

DRX : diffraction des rayons X

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier

ATG/ATD : analyse différentielle thermique et gravimétrique

MEB : microscopie électronique à balayage

UV : ultraviolet

Liste des Figures

Figure I.1 : Structure du charbon actif	5
Figure I.2 : Structure de l'oxyde de titane. a) rutile, b) anatase, C) Brookite	8
Figure I.3 : Schéma des phases les plus stables du TiO ₂	7
Figure I.4 : Production mondiale des phosphates (1840-2000)	15
Figure I.5 : Représentations de la structure des anions phosphates	19
Figure I.6 : Schéma structural du pyrophosphate de titane	20
Figure I.7 : Classification des isothermes d'adsorption	24
Figure I.8 : Schéma du principe général de la photocatalyse hétérogène	29
Figure I.9 : Schéma représentant les étapes de la dégradation photo catalytique	31
Figure II.1 : Dispositif expérimental du test catalytique de l'adsorption	46
Figure II.2 : Processus physico-chimiques du phénomène photo catalytique	47
Figure II.3 : Les dispositifs photocatalytiques utilisés	48
Figure II.4 : Schéma d'un spectrophotomètre UV-visible	49
Figure II.5 : Courbe d'étalonnage en spectrophotométrie UV/Visible	50
Figure III.1 : Schéma du montage utilisé dans la synthèse des phosphates de titanes étudié...53	
Figure III.2 : Les étapes de la préparation des catalyseurs à base phosphate de titane	54
Figure III.3 : Traitement thermique des catalyseurs phosphates de titane TiPO	55
Figure III.4 : Isothermes d'adsorption d'azote à -196°C des catalyseurs du type TiPO	57
Figure III.5 : Propriétés superficielles des catalyseurs TiPO en fonction du rapport.....58	
Figure III.6 : Diffractogramme des rayons-X des catalyseurs du type TiPO	59
Figure III.7 : Les propriétés structurales et cristallographiques des catalyseurs TiPO en..... fonction du rapport molaire P/Ti	61
Figure III.8 : Analyse thermique différentielle (ATD) et gravimétrie (ATG) du catalyseur... TiPO-2.5	62
Figure III.9 : Spectre FTIR des catalyseurs du type	63
Figure III.10 : Spectre d'absorption UV-visible de catalyseur	64
Figure III.11 : Micrographie électronique à balayage de l'échantillon TiPO-1	64
Figure III.12 : Cinétique d'adsorption de l'orange de méthylène sur les matériaux	66

Figure III.13 : Isotherme d'adsorption du (OM) sur TiPO-6.....	68
Figure III.14 : Effet de la masse de l'adsorbant sur la dépollution d'une solution d'orange de méthylène, $C_o = 10^{-3}$ g/l, sur le catalyseur TiPO-2.....	69
Figure III.15 : Cinétique de photo dégradation de l'orange de méthylène sur les matériaux étudiés	71
Figure III.16 : Effet de la masse du photocatalyseur sur la décoloration d'une solution d'orange de méthylène, $C_o = 10^{-3}$ g/l, sur le catalyseur TiPO-2.....	73

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Caractéristiques physico-chimiques de l'oxyde de titane	7
Tableau I.2 : Production des phosphates naturels dans le monde arabe (1943-1958).....	12
Tableau I.3 : Propriétés physicochimiques et la structures chimiques de l'orange de l'OM....	20
Tableau I.4 : Propriétés physicochimiques et la structures chimiques du BM	21
Tableau III.1 : Les puretés et marques des réactifs utilisés	54
Tableau III.2 : Propriétés superficielles des catalyseurs TiPO.....	56
Tableau III.3 : Les phases détectées, le paramètre de maille et les tailles des cristallites des catalyseurs TiPO	60
Tableau III.4 : Temps d'équilibre de l'adsorption sur les solides étudiés	67

Sommaire

Résumé	I
Dédicaces	II
Remerciements	III
Liste des abréviations	IV
Liste des figures	V
Liste des tableaux	VI
Introduction générale	1
CHAPITRE I : ANALYSES BIBLIOGRAPHIQUES	
I.1. INTRODUCTION	5
I.2. LES MATERIAUX CATALYTIQUES ETUDIES	5
I.2.1. Charbon actif	5
a) Propriétés physiques	5
b) Propriétés chimiques	6
c) Utilisations du charbon actif	6
I.2.2. Peroxyde de titane (TiO ₂)	6
a) Propriétés physiques	7
b) Propriétés chimiques	9
c) Utilisation Peroxyde de titane (TiO ₂)	9
I.2.3. Les phosphates	9
I.2.3.1. Composition du minerai de phosphates naturels	10
I.2.3.2. Composition de la matière phosphatée	10
I.2.3.3. Phosphate naturels aspect géologique	10
a) Les gisements sédimentaires	11
b) Les gisements d'origine ignée	11
c) Les gisements de type guanos	11
I.2.3.4. Répartition géographique	11

a) Production mondiale	11
b) Production en Afrique	12
c) Production en Algérien	12
d) Les tendances futures de la production mondiale de phosphate naturel(PN)	14
I.2.3.5. Economie des phosphates	15
I.2.3.6. Domaines d'application	16
a) Dans la biologie	16
b) Dans l'écologie et l'hydraulique	16
c) Dans l'alimentation	16
d) Dans l'industrie	16
e) Dans la catalyse	17
f) Dans la photocatalyse et absorption des UV	17
I.2.4. Les Catalyseurs de structures bien définies	18
I.2.5. Les avantages de l'utilisation des structures bien définies	18
I.2.6. Structure des apatites	18
I.2.7. La structure pyrochlore ($A_2B_2O_7$)	19
I.2.8. Phosphates et pyrophosphates	19
I.2.9. Pyrophosphates de titane	20
I.3. LES ADSORBATS	21
I.3.1. Orange de méthylène	21
I.3.2. Bleu de méthylène	21
I.4. LE PHENOMENE D'ADSORPTION	23
I.4.1. Généralités	23
a) Adsorption physique (physisorption)	23
b) Adsorption chimique (chimisorption)	23
I.4.2. Description du mécanisme d'adsorption	23
I.4.3. Isothermes d'adsorption	23

I.4.3.1. Classification des isothermes d'adsorption	23
Classe L (Langmuir)	24
Classe S (Sigmoïde)	24
Classe H (Haute affinité)	24
Classe C (partition Constante)	24
I.4.3.2. Types d'isothermes	25
1.5. LA PHOTOCATALYSE	27
I.5.1. Généralités	27
1.5.2. Revue bibliographiques de la photocatalyse sur TiO ₂	28
1.5.3. Description du mécanisme de photocatalyse	30
Références bibliographiques	32
CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES	
II.1. Introduction	37
II.2. SYNTHÉASE ET PRÉPARATION	37
II.2.1. Méthodes de préparation des phosphates de métaux dont le phosphate de titane	37
II.2.1.1. Méthode imprégnation	37
II.2.1. 2. Méthode sol-gel	37
II.2.1. 3. Méthode co-précipitation	37
II.2.1.4. Méthode la méthode hydrothermal	38
II.2.1.5. Méthode de synthèse des phosphates mésoporeux	39
II.3. METHODES DE CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE	39
II.3.1. Analyse élémentaire par spectrométrie plasma à couplage inductif (ICP)	39
II.3.2. Mesure de surface spécifique et porosité	40
a) Mesure de surface spécifique par la méthode BET	40
b) Détermination de la porosité par la méthode BJH	41
II.3.3. Diffraction des rayons X	41
II.3.4. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)	42
II.3.5. Analyse différentielle thermique et gravimétrique (ATG/ATD)	43

II.3.6. Analyse par spectroscopie UV-solide et détermination du gap	44
II.3.7. Microscopie électronique à balayage (MEB)	44
II.4. TESTS CATALYTIQUES ET DISPOSITIF EXPERIMENTAL	45
II.4.1. Propriétés catalytiques d'adsorption	45
II.4.1.1. Montage	46
II.4.1.2. Méthode d'analyse	46
II.4.1.3. Calcul des quantités adsorbées	46
II.4.2. Propriétés photo catalytiques	47
II.4.2. 1. Montage	48
II.4.2.2. Méthode d'analyse ultraviolet-visible	49
II.4.1.1. Calcul des quantités de polluants dégradés	50
II.5. Conclusion	51
Références bibliographiques	51
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUTIONS	
III.1. Préparation des catalyseurs TiPO	53
III.2. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs TiPO	56
III.2.1. Analyse élémentaire par spectrométrie plasma à couplage inductif (ICP)	56
III.2.2. Mesure de surface spécifique et porosité par la méthode (BET)	56
III.2.3. Diffraction des rayons X	59
III.2.4. Analyse thermique (ATG/ATD)	61
III.2.5. Spectroscopie infrarouge (FTIR)	62
III.2.6. Analyse par spectroscopie UV-solide, détermination du gap	63
III.2.7. Microscopie électronique à balayage (MEB)	64
III.3. Propriétés catalytiques d'adsorption	65
III.3.1. Étude cinétique d'adsorption de l'orange de méthylène	67
III.3.1.1. Isothermes d'adsorption	68
III.3.2. Étude cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène	68
III.3.3. Effet de la quantité d'adsorbant	69
III.4. Propriétés de photocatalytiques	69
III.4.1. Étude cinétique de la photodégradation de l'OM dans le domaine du visible	70
III.4.2. Étude cinétique de la photodégradation de l'OM dans le domaine de l'ultraviolet	72
III.4.3. Étude cinétique de la photodégradation du BM dans le domaine du visible	73

III.4.4. Effet de la quantité du photocatalyseur	73
III.5. Conclusion	74
Références bibliographiques	75
CONCLUSIONS GENERALES	78
ANNEXES	72

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

La dégradation qualitative et quantitative des ressources en eau devient un problème d'actualité. L'eau polluée est un vecteur de pollution. Ainsi, l'amélioration de la qualité des eaux est de plus en plus importante. Les chercheurs scientifiques s'intéressent particulièrement à l'identification et à l'élimination des polluants impliqués dans les déséquilibres des écosystèmes. Les polluants introduits de manière importante dans l'environnement sont de nature inorganique ou organique, tels que, les détergents et colorants concentrés en quantité importante dans des eaux résiduelles des industries et des foyers ménagers.

Les phosphates ont des propriétés physico-chimiques et texturales très variées. Ils sont capables d'établir des liaisons avec des molécules organiques de différentes tailles. Des études récentes ont montré l'intérêt de ces matériaux à l'état synthétique, et leur capacité d'adhérer à des composés organiques présents dans différentes matrices [1]. Les problèmes d'environnement, d'énergie, et des ressources en eau s'accroissent. Cet impacte provient du développement industriel actuel. La catalyse hétérogène et les sciences de surface s'intéressent aux procédés dépollution. La photocatalyse hétérogène est un procédé qui se développe rapidement dans l'ingénierie environnementale. Les avantages principaux de cette méthode sont : le faible coût, la facilité d'initiation et d'arrêt de la réaction, la faible consommation en énergie, la variété de polluants dégradables et la forte efficacité de la dégradation des polluants.

Ce travail, est axé sur la synthèse des catalyseurs de type phosphate de titane (TiPO), par la méthode sol-gel, avec différents rapports molaires. Les matériaux préparés sont caractérisés par une analyse élémentaire chimique et superficielle, par diffraction des rayons-X, par spectrométrie infra rouge à transformé de Fourier, par analyse différentielle thermique et gravimétrique, spectrophotométrie ultraviolette-solide et enfin par microscopie électronique à balayage. Ces catalyseurs seront testés dans la décoloration de solutions polluées. Dans ce but nous utiliserons deux procédés. Le premier procédé est l'adsorption, l'une des techniques les plus répandues. Le deuxième procédé consiste en une photodégradation hétérogène de ces polluants. En présence des catalyseurs de phosphate à base de titane TiPO. L'intérêt du développement des deux techniques de dépollution adaptées aux effluents chargés de ces colorants, par adsorption et par photocatalyse est discuté.

Ainsi, notre travail comporte trois chapitres :

- Un premier chapitre est consacré aux généralités et une revue bibliographique des travaux réalisés. Les matériaux adsorbants et les colorants utilisés sont décrits.
- Le deuxième chapitre portera sur le protocole opératoire de synthèse des catalyseurs à base de phosphate, les méthodes d'analyse employées, leurs caractérisations ainsi que les réactions de tests catalytiques.
- Le troisième chapitre fait l'objet des résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que leurs discussions.
- Enfin, une conclusion générale réunit les principaux résultats de cette étude et ses perspectives.

[1] H. Boukerma, "Synthèse et caractérisation structurale de phosphates métalliques à charpente organique," Université mentouri constantine, 2011.

Chapitre I :

Analyses bibliographiques

I.1. INTRODUCTION

Ce chapitre a pour but de présenter les différents matériaux adsorbants utilisés ainsi que les différents adsorbats. L'utilisation des solides pour extraire certaines substances des solutions gazeuses ou liquides date des périodes antiques. Ainsi, ils constituent l'utilisation des adsorbants à base de phosphate naturel de structure apatitique, sur laquelle est enrobé le carbone du noir animal, utilisé depuis fort longtemps dans les procédés de décoloration et particulièrement dans la décoloration du jus de sucre [1]. Ce processus, connu comme adsorption, n'implique rien d'avantage que le transfert préférentiel des substances de la phase gazeuse ou liquide sur la surface d'un substrat solide.

Aujourd'hui, le phénomène d'adsorption est devenu un outil utile pour la purification et la séparation de toute substance indésirable. Les modèles théoriques permettant de décrire ce phénomène sont largement détaillés dans la littérature [1].

I.2. LES MATERIAUX CATALYTIQUES ETUDIES

I.2.1. Charbon actif

Le charbon actif est une dénomination généralement utilisée pour caractériser des matériaux inertes à structure carbonée possédant une surface spécifique très développée et un haut degré de porosité. Ce sont des carbones que l'on a activés afin d'accroître leur pouvoir adsorbant [1].

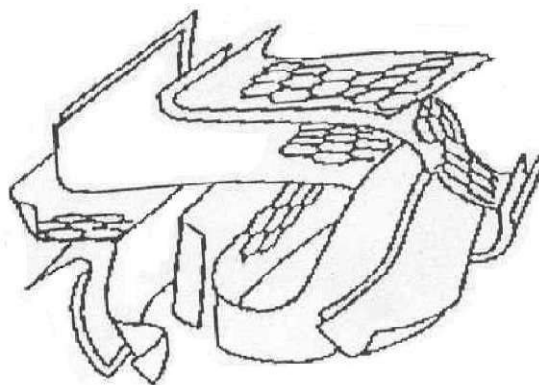


Figure I.1: Structure du charbon actif [1].

Soit les propriétés physiques et chimiques et utilisations du charbon actif :

a) Propriétés physiques

Elles concernent essentiellement l'aire spécifique et la porosité. Les charbons actifs possèdent souvent une aire spécifique élevée, ce qui implique une capacité d'adsorption

importante. L'application de l'équation de Braunauer-Emmet-Teller, aux isothermes d'adsorption de N_2 et CO_2 respectivement à 195 et 25°C sur les matériaux adsorbants, permet la détermination de cette aire spécifique [1]. La dimension des pores, déterminée par la technique de porosimètre à mercure sous pression croissante dans la structure poreuse du charbon, permet de les classer en trois catégories :

- Les macropores ($d > 50$ nm)
- Les mésopores ($2 \text{ nm} < d < 50$ nm)
- Les micropores ($d < 2$ nm)

b) Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques superficielles d'un charbon actif dépendent fortement de la présence et de la nature des complexes oxygénés. Ceux-ci sont responsables en grande partie de ses propriétés acido-basiques superficielles. Lesquelles jouent un rôle important dans le phénomène d'adsorption. Les charbons sont classés en deux types, selon leur caractère acido-basique :

- Les charbons de type L qui présentent un caractère acide, et qui possèdent des caractéristiques de nature hydrophile.
- Les charbons de type H au caractère basique possédant une surface de nature Hydrophobe [1].

c) Utilisation du charbon actif

Les charbons actifs sont utilisés dans la plupart des procédés industriels. Ils interviennent dans les industries chimiques, pharmaceutiques et agro-alimentaires pour purifier les produits. Les charbons actifs destinés à l'adsorption des gaz et à la récupération des solvants, comme ceux qui sont utilisés dans les cartouches de masque à gaz, comportent un réseau très développé de micropores où la rétention est faible et la désorption est aussi aisée. Dans le cas de l'adsorption en phase liquide se sont les mésopores les plus gros qui jouent le rôle le plus important dans la décoloration de certaines solutions. La nature de la surface est un facteur déterminant du pouvoir adsorbant, principalement vis-à-vis des électrolytes [1].

I.2.2. Peroxyde de titane (TiO_2)

Le Peroxyde de titane ou dioxyde de titane a été et continue d'être un matériau qui suscite un grand intérêt de la part des chercheurs de différents domaines, car ils y trouvent des applications diverses sur les métaux supportés et particulièrement dans le domaine de la catalyse, photocatalyse et environnement, qui apparaît sous différentes espèces selon les conditions de pression et de température [2].

a) Propriétés physiques

Le dioxyde de titane est un solide blanc réfringent, thermostable, cristallin sous deux formes allotropiques principales, l'anatase et la rutile. Il est commercialisé sous forme de poudre ou de dispersion dans un liquide. Il est inodore, insoluble dans l'eau, dans l'éthanol et autres solvants organiques.

Le dioxyde de titane absorbe les rayons ultraviolets : le degré d'absorption de ces rayonnements UV dépend de la taille des particules et des agrégats-agglomérats qui le composent. La forme rutile est plus dense et plus stable thermodynamiquement que la forme anatase. Le dioxyde de titane se présente sous trois espèces différentes. Les principales caractéristiques physiques du TiO₂ sont indiquées dans le **tableau I.1**.

Tableau I.1 : Caractéristiques physique de l'oxyde de titane [2],[3].

Formes allotropiques	rutile Fig.I.2.a	anatase Fig.I.2.b	brookite Fig.I.2.c
Masse molaire	79,9	79,9	79,9
Structure cristalline	tétraгонаle compacte	quadratique	rhomboédrique
Point de fusion	1830-1855°C	se transforme en rutile à partir de 915 °C	se transforme en rutile à partir de 750 °C
Point d'ébullition	à partir de 2500 °C	à partir de 2 500 °C	à partir de 2 500 °C
Densité (d ₄ ²⁰)	4,13 - 4,24	3,8 - 3,9	4 ,13
Indice de réfraction (à 550nm)	2 ,75	2,54	-

Cependant, la rutile est de loin le polymorphe le plus abondant de TiO₂. Les catalyseurs supportés de grande surface spécifique sont la plupart du temps préparés en utilisant l'anatase, qui est plus stable que le rutile à basse température. Au moment du chauffage de tels supports aux températures de 1273°C, l'anatase est converti en rutile et la surface spécifique est rigoureusement réduite [3].

Les phases les plus stables de TiO₂ (la rutile anatase) sont représentées sur la **Figure I.3** [4]. Les surfaces sont différenciées par la coordination des ions de Ti insaturés. Dans la surface de la phase rutile, ceux-ci sont entourés par l'excès des

atomes d'oxygène de charge zéro, tandis que deux des atomes d'oxygène entourant les ions de Ti dans la surface d'anatase ont un excès de charge d'ion de $\pm 2/3$. Par conséquent, ils montrent deux réactivités superficielles différentes.

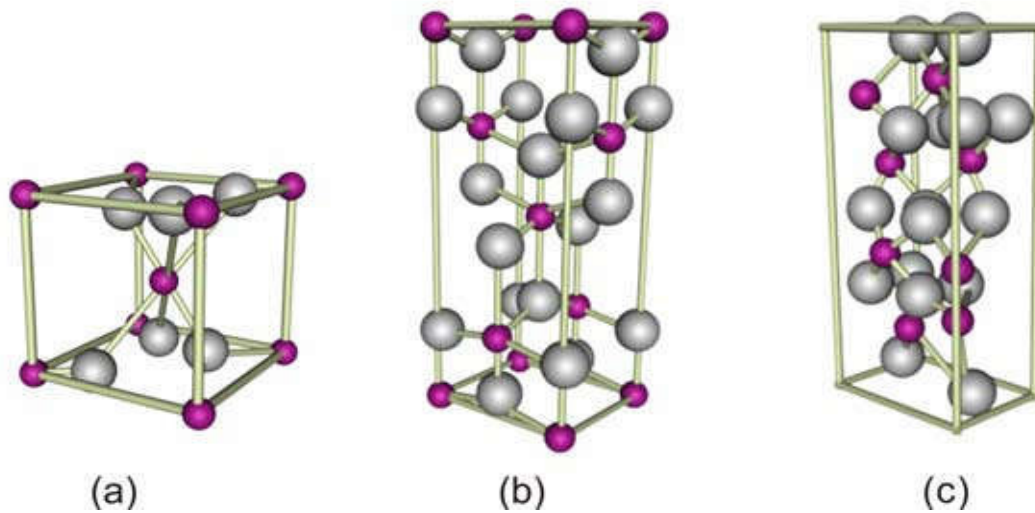


Figure I.2 : Structure des phases de l'oxyde de titan TiO_2 ,
a) rutile, **b)** anatase, **c)** brookite [65].

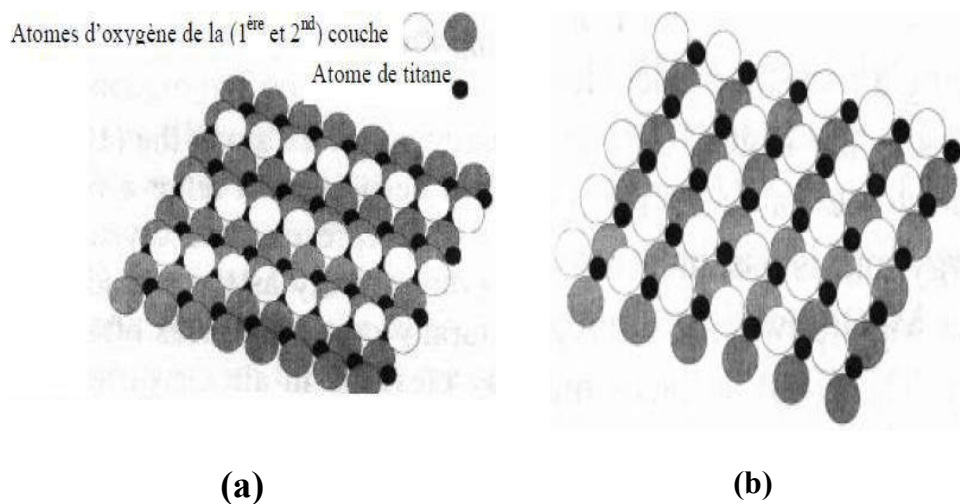


Figure I.3 : Schéma des phases les plus stables du TiO_2 [4].
a) structure rutile (110), **b)** structure anatase (001)

b) Propriétés chimiques

Le dioxyde de titane non « ultrafin » est un produit peu réactif. Il n'est pas attaqué par les acides chlorhydrique ou nitrique. En raison de leur surface spécifique plus élevée, les nanoparticules de dioxyde de titane présentent des propriétés photocatalytiques améliorées par rapport aux particules de plus grande taille: elles sont susceptibles de générer des espèces réactives de l'oxygène (radicaux hydroxyles, oxygène singulet, radical superoxyde) après exposition aux rayons ultraviolets et réactions avec l'eau ou l'oxygène. Des traitements de surface effectués sur les nanoparticules de dioxyde de titane, conduisant à un enrobage par des oxydes inertes ou encore des traitements de surface mettant en œuvre des substances organiques, permettent d'améliorer la dispersibilité de ces nanoparticules dans les formulations et aussi de réduire leur photoréactivité [2].

c) Utilisation du Peroxyde de titane

Le dioxyde de titane est utilisé sous forme de poudre micrométrique depuis les années 1920 pour ses propriétés opacifiante et blanchissante. Il représente environ 70% de la production mondiale de pigments depuis le début des années 1990, il est également utilisé sous forme de poudre nanométrique notamment pour ses capacités d'absorption des rayons ultraviolets.

Le dioxyde de titane fin est principalement utilisé comme pigment blanc et non pigmentaire dans les applications suivantes :[2]

- les peintures, laques, vernis et enduits,
- les encres d'imprimerie,
- les solutions de l'industrie papetière,
- les plastiques, les élastomères, le caoutchouc et le cuir,
- les colorants alimentaires,
- fabrication de composants électroniques,
- enrobage de baguettes de soudage,
- fabrication de médicaments,
- fabrication de produits cosmétiques,
- fabrication des céramiques, ciments et de verres,
- fabrication des matériaux autonettoyants et antipollution,

I.2.3. Les phosphates

Les phosphates naturels sédimentaires tiennent leur source des dépôts des excréments d'espèces marines sur fond océanique, généralement formés en zone côtière peu profonde.

Les gisements exploités dans plusieurs parties du monde, se présentent avec des propriétés chimiques et physiques très contrastées [5].

I.2.3.1. Composition du minerai de phosphates naturels

Les phosphates naturels comportent une variabilité texturale et structurale suivant leurs origines. Le phosphore se trouve combiné sous différentes espèces minéralogiques dont la plus répandue, est la fluorapatite carbonatée cristallisée dans le système hexagonal. Cette apatite se trouve plus ou moins substituée associée à de multiples composés minéraux et organiques qui forment la gangue. La composition minéralogique des phosphates, la taille, la nature, et la quantité de la gangue influencent fortement les propriétés de l'apatite phosphatée. Les minéraux les plus répandus sont : les carbonates, les minéraux siliceux, les sulfates, le fer sous forme oxyde (Fe_2O_3) ou hydroxyde, les matières carbonées généralement en faible abondance 0.1 % à 0.6 % résultant de la transformation des restes d'organismes vivant et de débris organiques divers enfuis au moment de la sédimentation phosphatée. Il s'agit de bitumes, d'acides humiques, fulviques, et aminés [5].

I.2.3.2. Composition de la matière phosphatée

En effet Parmi tous les phosphates, les apatites sont les plus abondantes. Le composé le plus fréquent dans la nature est la fluorapatite avec ses variétés carbonatées et hydroxylées. Cette apatite se trouve plus ou moins substituée avec d'autres éléments. Les substitutions les plus importantes dans la plupart des gisements sédimentaires sont :

- la substitution des ions fluorures par les ions chlorures ou hydroxyde pour former la chlorapatite et l'hydroxyapatite.
- la substitution des ions orthophosphates (PO_4^{3-}) par les carbonates (CO_3^{2-}) pour donner une fluorapatite carbonatée (francolite).
- la substitution de Ca^{2+} par Na^+ et Mg^{2+} .

Les hydroxyapatites carbonatées sont d'un intérêt primordial pour les biologistes, car ces composés sont les principaux constituants des os et des dents de mammifères [5].

I.2.3.3. Phosphate naturels aspect géologique

Les principales sources de phosphates sont certaines roches contenant des fossiles d'organismes vivants composés à 80% d'apatite. Les minerais de phosphate dans le monde dans certaines roches ignées contiennent du phosphore, de composition d'origine sédimentaire. La teneur moyenne de l'écorce terrestre a été estimée à l'ordre de 0,23% en pentoxyde de phosphate (P_2O_5) [6]. Les trois types de gisements sont exploités actuellement :

a) Les gisements sédimentaires

Les gisements de plate-forme les plus remarquables sont associés aux synclises (forme de roches). Ils sont mis en place sous un climat aride. Les faciès (forme de roches) sédimentaires sont essentiellement de trois types : les granulo ou pseudo-olithes, les nodules les débris organiques, coprolithes et fossiles phosphatisés. Les gisements de type sédimentaires sont plus importants en nombre et en volume [6]. Les teneurs en places sont souvent supérieures à 20 % et même à 30% en P_2O_5 . Les gisements de Tébessa font partie des gisements de ce type. Ses ressources peuvent atteindre 2 milliards de tonnes au niveau du bassin de Djebel Onk [6]

b) Les gisements d'origine ignée

Ce type de gisement est associé essentiellement à des complexes intrusifs alcalins. Les roches les plus fréquentes sont les syénites néphéliniques, carbonatites et pyroxénites. Ces gisements sont moins nombreux et souvent moins riches et moins gros que les gisements sédimentaires. Le gisement de Khibiny (URSS) lié à un complexe annulaire à syénite néphilinique représente l'un des principaux gisements de ce type [6].

c) Les gisements de type guanos

Ils présentent des ressources plus faibles, mais loin d'être négligeables. Les gisements Les plus importants sont dus à des guanos d'oiseaux de mer. Ces guanos contiennent environ 4% P_2O_5 . Ces organismes réagissent avec la roche qui leur sert de support. Lorsque cette roche est le calcaire, le phosphate de calcium se forme. L'île Nauru, de l'océan pacifique est un gisement de ce type [6].

I.2.3.4. Répartition géographique**a) Production mondiale**

L'augmentation de la consommation mondiale de minerai de phosphate à double pli en pour cent au cours des dernières années. Et les pays producteurs de minerai de phosphate sont : Algérie, Tunisie, Maroc, États-Unis d'Amérique, Royaume du Union soviétique, les îles du Pacifique, Égypte. Ce qui suit est une déclaration des quantités produites par les pays du monde arabe depuis 1943 [7].

Tableau I.2. Production de phosphate naturel du monde arabe (1943-1958) [7].

Période (1943-1958)	Algérie	Égypte	Maroc	Tunisie	Jordanie
Production. 10³ (tonnes)	586,030	448,611	3475,469	3349,755	64,635

b) Production en Afrique

La production africaine de phosphate naturel est une partie importante de la production mondiale. En 1937, sa part était de 36%, et en 1951 elle était de 35%, et en 1953 elle était de 30%. La raison derrière cette baisse de la production mondiale est la hausse de la production de phosphate extrait autres pays, notamment les États-Unis d'Amérique [7].

La production de phosphate en Afrique a diminué pendant les périodes instables. Une augmentation après la première guerre mondiale en 1937, a été estimée à 3,8 millions de tonnes. Puis un déclin pendant la seconde guerre mondiale entre 1940 et 1945 en raison de cette dernière, mais a ensuite augmenté, en particulier au Maroc. Estimé en 1943 à 1,2 millions de tonnes, en 1950 à 6,1 millions de tonnes et en 1951 à 7,2 millions de tonnes. Et a atteint sa production maximale dans la période des années 1950-1952. La production des phosphates africains a diminué, dans l'année 1952 à 6,9 milliards de tonnes, en 1953 à 6,4 millions de tonnes [7]

c) Production en Algérie

L'exploitation des gisements des minerais naturels apparaissent comme une alternative aux ressources en hydrocarbure. Dans cette optique, les gisements de phosphates sont inscrits comme matériaux stratégique pour l'état. Et les ressources considérables atteignant les 2 milliards de tonnes dont dispose l'Algérie. Ces ressources, étudiées par Mezghache et al [8], se concentrent au niveau du bassin minier de Djebel Onk – Tébessa (Nord Est algérien). Ce bassin renferme plusieurs gisements (Kef Es Sennoun; Djemi Djema; Djbel Onk Nord; Oued Betita et Bled El Hadba). La Société des Mines de Phosphates (SOMIPHOS) – Filiale FERPHOS Group, est propriétaire des ces gisements. Les perspectives visent à augmenter la production des phosphates à plus de 20 millions de tonnes par an à l'horizon de 2020. Les travaux d'exploitation ont débuté en 2009 [9].

- **Généralités sur les phosphates en Algérie**

L'existence et les possibilités d'utilisation des phosphates naturels ont été reconnues et employés systématiquement que vers 1850 en Algérie. Depuis le début du 20^{ème} siècle, de très gros gisements ont été découverts. La consommation des phosphates ne cesse de croître d'une année à l'autre [9]. Ainsi, les phosphates algériens ont été découverts à Boghari par Thomas en 1873, peu après les phosphates de Gafsa (Tunisie) en 1855. Dans la période 1906 à 1907, Joleau a découvert le gisement de Djebel Onk, avec la mise en évidence de deux couches phosphatées dans un ravin de l'Oued de Djemi-Djema au Sud de Djebel Onk. En 1912, Dussert a présenté les premières informations sur les gisements phosphatés algériens ; des coupes lithologiques détaillées des gîtes de la zone de Djebel Onk ont été effectuées. En 1930 « la Compagnie des Phosphates de Constantine » a confirmé l'existence des réserves considérables. En 1951 les réserves sont évaluées à 110 millions de tonnes de minerai à 25% en P₂O₅, soit 55 % BPL (Bone phosphate of lime) sur un total d'environ 2 milliards de tonnes de ressources dans toute la zone de Djebel Onk. A partir de 1960, dans le cadre de l'industrialisation de l'Algérie (le plan de Constantine), le projet d'exploitation des phosphates est devenu prioritaire. L'exploitation de Djemi-Djema a débuté en 1965 par la Société de Djebel Onk (S.D.O), de 1971 à 1974, les travaux de recherches et de prospection sur les phosphates de l'Est algérien ont été relancés par la Société nationale des Recherches Géologiques et Minières (SONAREM). De 1985 à 1987, l'Entreprise Nationale du Fer et du Phosphate (E.N.FERPHOS) a confié à l'Entreprise de Recherches Minières (EREM) les travaux de recherche et d'évaluation des ressources en phosphate de tous les gisements potentiels de la région de Djebel Onk. Avec la coopération Russe (Ex URSS) [6]

- **Situation géographique des gisements de Tebassa**

Le gisement de Tebassa, fait partie du bassin phosphaté de Djebel Onk. Ce dernier est situé à environ 100 Km au Sud de la ville de Tébessa, à 20 km de la frontière Algéro-Tunisienne et sur la route qui relie Tébessa à El Oued. Cette région constitue la limite géographique naturelle entre les hauts plateaux constantinois et le domaine saharien. Le massif de Djebel Onk forme un ensemble calcaireux de 20 km de longueur qui culmine à 1198 m d'altitude au Djebel Tarfaya. Il constitue l'extrémité orientale des monts de Nememcha qui prolonge vers l'Est le massif des Aurès. Les altitudes les plus basses au pied du Djebel Onk sont d'environ 635m [6]. Cinq gisements ont été découverts dans la région de Djebel Onk :

- Gisement de Djemi-Djema,
- Gisement de Kef Es Sennoun,

- Gisement de Djebel Onk Nord,
- Gisement d'Oued Betita,
- Gisement de Bled El Hadba,

La population y est peu dense. Sa situation économique s'est améliorée grâce à l'installation du complexe minier de Bir El Ater, ce qui a contribué à l'agrandissement et au développement de La ville [6].

- **Géochimie des phosphates de Tébessa**

Ces minerais sont concentrés essentiellement des composés tels que P_2O_5 , CaO, MgO, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , CO_2 et F. On aussi dans ces phosphates toute une gamme d'éléments en traces comme :

- L'uranium (U) et le strontium (Sr) se trouvent principalement dans l'apatite;
- Le sodium (Na), barium (Ba), vanadium (V), Nickel (Ni), cobalt (Co), chrome (Cr), zinc (Zn), cuivre (Cu), scandium (Sc), et zirconium (Zr) se trouvent principalement dans les minéraux argileux.
- Les terres rares se trouvent principalement dans les débris osseux. Cependant quelques éléments tels que l'yttrium (Y), lanthane (La), cérium (Ce), europium (Eu), ytterbium (Yb) et le lutécium (Lu) se localise dans l'apatite.
- Le cobalt (Co) et le manganèse (Mn) peuvent être sous forme d'oxydes et hydroxydes accompagnant les composés du fer.
- Le cadmium (Cd) se trouve dans les carbonates essentiellement dolomitiques (gangue) [10].

d) Les tendances futures de la production mondiale de phosphate naturel (PN)

L'Algérie, le Maroc et la Tunisie sont parmi les principaux producteurs mondiaux actuels des PN. En 1999, deux nouvelles mines de phosphates se sont ouvertes au Canada et en Australie. Cette même année, la production des pays de l'ex-Union Soviétique était approximativement d'un tiers de celle de 1988. Après les changements politiques et l'effondrement économique des pays de l'ex Union Soviétique. La récupération des mines a été lente et peut continuer ainsi dans l'avenir. Pendant les 12 dernières années, la Chine a approximativement doublé sa production. La Tunisie a augmenté la sienne d'environ 2 millions de tonnes. Une future augmentation de production pourrait également venir d'Australie, de Jordanie, d'Irak et d'Afrique du Sud [11]. Une production est prévue pour, Togo, l'Algérie, l'Inde, la Palestine occupée, le Sénégal et le Brésil. Elle pourrait provenir aussi de nouvelles mines du Pérou, d'Arabie Saoudite, de Mauritanie et de Guinée-Bissau. Il y a également des possibilités de découvrir de nouveaux gisements. Au cours des 100 dernières

années, les découvertes de phosphates ont été supérieures aux valorisation et augmentations de consommation. Une future source de phosphates est l'exploitation des gisements en mer. Les gisements de ce type se trouvent le long de la côte sud-est des États-Unis, sur le plateau continental du Pérou-Chili, au large de la côte de Namibie, sur le Chatham Rise au large de la Nouvelle-Zélande, au large de la côte de Baja Californie, Mexique, et au large du delta du fleuve Congo. Aucun de ces gisements en mer n'est exploité, et ils ne seront probablement pas mis en exploitation tant que les réserves suffisantes existent sur terre [11].

I.2.3.5. Économie des phosphates

La courbe de production mondiale annuelle montre depuis 1880, une augmentation considérable, d'au moins un million de tonnes par an, de la production des phosphate des principaux pays tels que : les USA, le Maroc, la Chine, la Russie, la Tunisie, l'Algérie et la Jordanie (Fig.I.4) [12].

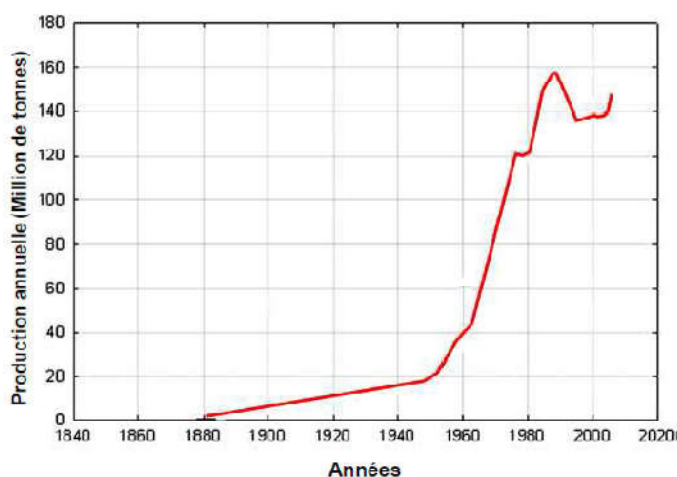


Figure I.4 : Production mondiale des phosphates (1840-2000) [12]

I.2.3.6. Les domaines d'applications

Les phosphates se révèlent être indispensables à la vie comme denrées. Ils ont aussi des domaines d'applications multiples : en agriculture comme engrais, dans l'agroalimentaire comme additifs et dans l'industrie comme détergents. Ils sont donc de très grand intérêt dont plus de 80% de la production mondiale est utilisée par l'agriculture. Le reste est réservé pour l'industrie alimentaire, chimique et pétrochimique. Les phosphates interviennent dans la biologie, l'écologie, l'alimentation, le secteur industriel et bien évidemment en catalyse [6]

a) Dans la biologie

Les phosphates sont fondamentaux pour le métabolisme et la photosynthèse. P_2O_5 constitue 28% de l'acide désoxyribonucléique (ADN). Ils sont indispensables à la prolifération de certaines bactéries dans les aliments, nous pouvons ainsi contrôler la qualité de ces dernières, par exemple les salmonelles dans la volaille. Des tests sur les lave-vaisselles ont prouvés que les détergents phosphatés détruisent mieux la flore microbienne que ceux qui en sont dépourvus [13].

b) Dans l'écologie et l'hydraulique

- Les phosphates contribuent de façon significative à l'eutrophisation des lacs.
- Dans les eaux superficielles plus de 45% des phosphates proviennent des engrais, le reste provient des déchets humain et animal.
- Les phosphates sont une source de nutrition pour les organismes vivants, tels que les algues, qui servent à leur tour à alimenter les poissons. Ainsi nous pouvons les considérer comme un maillon de chaîne primaire et fondamental dans l'écosystème.
- Le processus biologique de la croissance des algues, contribue de façon très importante à la diminution de l'effet de serre et à l'absorption de certains polluants.
- Le plomb s'accumule dans l'organisme, d'où sa toxicité. Les phosphates fixent le plomb en formant des sels de plomb et permettent son élimination de l'eau potable.
- Il existe actuellement des stations d'épuration d'eaux résiduaires qui récupèrent les phosphates pour les utiliser comme engrais [13].

c) Dans l'alimentation

- Les phosphates sont présents dans les produits alimentaires, ils contribuent ainsi à la croissance humaine.
- Les phosphates maintiennent les protéines des viandes, de volailles, et les fruits de mer; ils améliorent également la couleur, la texture et la saveur dans certains aliments.
- L'acide phosphorique donne aux boissons carbonatées de la saveur et de la stabilité pour le stockage [13].

d) Dans l'industrie

Sur le plan industriel, nous retrouvons les phosphates essentiellement dans la fabrication des détergents tensioactifs. Ils ont une fonction détersive et adoucissante, ils réagissent avec le calcium et le magnésium contenus dans l'eau. Les études sur le thème des phosphates les cinquante dernières années permettent d'observer la récurrence de ce sujet émergent dans l'industrie [14–19]

La chimie des phosphates métalliques a attiré l'attention de plusieurs chercheurs à travers le monde ces dernières années suite à leur intense application comme catalyseurs hétérogènes sorbants et échangeurs d'ions. Dans cette branche de phosphates métalliques, existent plusieurs systèmes différents tels que : V-P-O, Zn-P-O, Fe-P-O, Co-P-O, Mo-P-O, M-Co-P-O (avec M= Na, K, Rb, Cs et NH_4^+) et d'autres. Les phosphates des métaux de transition ont reçu un grand intérêt ces dernières années. La grande habilité du groupement phosphate à stabiliser les différents états d'oxydation est due à la charge relativement grande du tétraèdre $\text{P}_x\text{O}_y^{n-}$ qui favorise la formation des squelettes anioniques avec un degré élevé de stabilités mécanique, chimique et thermique [20– 25].

e) Dans la catalyse

Les différentes applications des phosphates en catalyse, dans les principales réactions étudiées, aux années 70, dans la revue de Moffat [26] étaient : la déshydratation ou la déshydrogénation des alcools, les réactions d'hydrolyse, les réactions d'oxydation et d'aromatisation, l'isomérisation et l'alkylation. Dans le cas de la déshydratation, les phosphates d'aluminium, de bore et les hydroxyapatites étaient les principaux catalyseurs étudiés. Les différentes études mentionnées par Moffat indiquent toutes que l'activité déshydratante est corrélée à la concentration des sites acides [27].

f) Dans la photocatalyse et absorption des UV

Les phosphates présenteraient une capacité d'adsorption par dégradation photocatalytique des molécules organiques. A notre connaissance très peu d'études ont été réalisées dans ce sens. En revanche, dans le cas de polluants métalliques, radioactifs et ioniques à bases de terres rares, les phosphates se sont avérés comme adsorbants intéressants [30,31]. L'abondance naturelle de ce matériau et les faibles coûts des investissements pourrait offrir une bonne alternative aux autres adsorbants et photocatalyseurs plus coûteux.

De nombreux matériaux de protection solaire de blindage UV ont été développés en utilisant des produits chimiques synthétiques organiques et inorganiques. Cependant, les filtres solaires organiques peuvent poser un problème de santé lorsqu'ils sont utilisés à des concentrations élevées. Certains filtres organiques des UV provoquent une irritation sur les peaux sensibles des individus et présentent des activités oestrogéniques. A l'opposé des composés organiques, les oxydes de métaux tel : l'oxyde de titane, l'oxyde de zinc et l'oxyde de cérium ont été appliquées aussi efficacement comme filtres solaires. Ces derniers sont des agents populaires dans la protection solaire. Cependant, ils sont également connus comme d'excellents photocatalyseurs qui peuvent être réellement nocifs pour la peau. Afin de

résoudre le problèmes décrits, Toshiyuki et Masui ont étudié le complexe Ce-Ti-PO matériau phosphaté, développé comme un filtre des UV utilisés dans les produits cosmétiques [30].

I.2.4. Les catalyseurs de structures bien définies

Les catalyseurs de structures bien définies donnent la possibilité d'augmenter la dispersion de l'espèce active au sein d'un catalyseur. L'insertion de la phase métallique dans une structure bien définie telle que : la structure pyrochlore $A_2B_2O_7$ hydrotalcite, pérovskite ABO_3 , spinelle AB_2O_4 ou la solution solide de type AO-BO, où A et B sont des éléments compatibles (rayons et degrés d'oxydation très proches). Si la surface spécifique de ces structures est faible par rapport aux systèmes supportés, la forte interaction existant entre les différents éléments de la structure devrait permettre de limiter le frittage de l'espèce active, donc la formation de carbone ou de coke [31].

I.2.5. Les avantages de l'utilisation des structures bien définies

La structure bien définie sert de réservoir à l'espèce active, qui peut s'activer progressivement par une réduction in situ, conduisant à l'obtention de sites métalliques bien dispersés. Cette bonne dispersion est le résultat de fortes interactions existant entre les différents éléments de la structure et le métal inséré. L'insertion de l'espèce active dans une structure bien définie présente plusieurs avantages parmi lesquels :

- L'espèce active est répartie de manière assez homogène et bien dispersée dans la structure, ce qui crée un phénomène de dilution.
- L'espèce active est en interaction forte avec la structure bien définie, donc moins mobile qu'à la surface d'un support classique.
- Ces propriétés devraient donc permettre de limiter la formation de gros agrégats de l'espèce active et favorisent l'homogénéité du système, et par conséquent de diminuer la formation de coke [31].

I.2.6. Structure des apatites

Les apatites ont la formule générale $Me_{10}(RO_4)_6X_2$, où Me est un métal bivalent (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Ln^{2+}), RO_4 un anion trivalent (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , MnO_4^{3-}), et X est un anion monovalent (F^- , Cl^- , OH^-). Ces matériaux constituent une famille cristallographique de composés solides isomorphes qui cristallisent dans le système hexagonal. La structure cristalline des apatites naturelles peut abriter la moitié des éléments chimiques du tableau périodique, dans son arrangement atomique. La facilité des substitutions atomiques dans l'apatite rend ce minéral ouvert à un large éventail de compositions et de propriétés physiques, en raison de la grande flexibilité du squelette apatitique. La substitution peut

s'effectuer généralement avec des concentrations à l'état de traces ou élevées, telles que les solutions solides [22].

I.2.7. La structure pyrochlore ($A_2B_2O_7$)

La structure pyrochlore, aussi appelée *oxyde bimétallique* ou *oxyde binaire*, la plus classique est de formule brute du type $A_2B_2O_7$. Elle comporte, en plus de l'oxygène, deux éléments, dont l'un est généralement un alcalino-terreux ou terreux ou une terre rare et le deuxième, un métal noble ou de transition, qui représente l'espèce active. L'intérêt des systèmes de type pyrochlore ($A_2B_2O_7$) comparés aux catalyseurs supportés ; est que les pyrochlores concurrencent le catalyseur seul ou supporté en oxydation et oxydation partielle et présentent une meilleure stabilité dans le temps [31].

I.2.8. Phosphates et pyrophosphates

L'ion phosphate (ou orthophosphates) est un anion polyatomique de formule chimique brute (PO_4^{3-}). Il se présente sous la forme d'un tétraèdre dont les sommets sont formés par les quatre atomes d'oxygène encadrant un atome de phosphore. Un sel de phosphate se forme lorsqu'un cation se lie à l'un des atomes d'oxygène de l'ion phosphate, formant un composé ionique. La plupart des phosphates sont insolubles dans l'eau aux conditions standard de température et de pression, excepté pour les sels de métaux alcalins [32]. Il peut se former des ions polymères des phosphates, par exemple l'ion pyrophosphate ($P_2O_7^{4-}$). Ainsi les molécules de pyrophosphates, appelés aussi diphosphates, sont issues de la condensation de deux molécules d'orthophosphates, liées entre elles par un atome d'oxygène. Ils constituent ainsi la plus simple forme de phosphate condensé, de la famille comprenant les polyphosphates linéaires, les cyclophosphates et les phosphates réticulés [27].

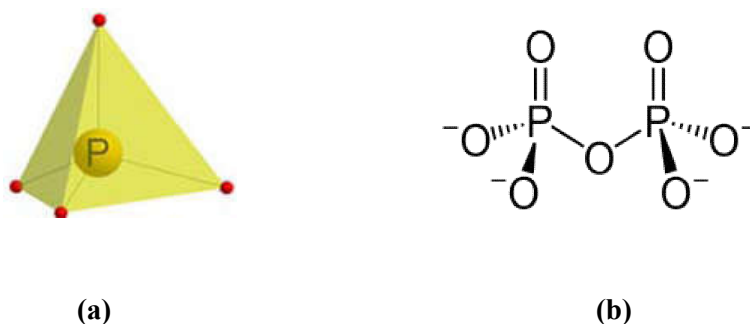


Figure I.5. Représentations des structures des anions phosphatés.

a) anion orthophosphate (PO_4^{3-}) [66], **b)** anion pyrophosphate ($P_2O_7^{4-}$) [32].

I.2.9. Pyrophosphates de titane

La structure du pyrophosphate de titane peut être décrite comme un réseau de partage des sommets TiO_6 d'octaèdres avec le double tétraèdre P_2O_7 de l'unité, caractérisés par la présence de tunnels en zigzag délimités par des fenêtres pentagonales. TiP_2O_7 a une structure cubique du type NaCl, de la disposition des cations M^{4+} (ici Ti^{4+}) et anions ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) [33]. Cette structure cristalline unique offre de nombreux sites d'échange d'ions et des voies de transport. Marcus et al. ont étudié l'activité et la sélectivité des catalyseurs de pyrophosphate de titane synthétisés de différentes façons : par précipitation-concentration et méthodes sol-gel [46,47]. Ils ont utilisés cinq méthodes de préparation développées pour la synthèse du pyrophosphate de titane qui sont actifs et sélectifs pour la déshydrogénation oxydante du n-butane en butène et butadiène [36]. Des études portant sur l'utilisation du diphosphate de titane comme matériau actif d'électrode ont également été réalisées. Ainsi, Patoux et al [33], ont étudié l'utilisation de silicates, de sulfates et de phosphates comportant du titane dans un état d'oxydation (IV), comme matériaux actifs d'électrode positive dans des accumulateurs au lithium. Ils ont trouvé que TiP_2O_7 pouvait être un matériau d'électrode positive intéressant pour des batteries au lithium de type Li-Métal. Zhincong Shi et al [37] ont étudié la synthèse et la caractérisation de TiP_2O_7 mésoporeux. Y. Uebou et al [38] montrent que, dans le diphosphate de titane, seulement 0,6 Li par unité peut être inséré à un potentiel de 2,6 V par rapport au potentiel du couple (Li/Li^+). La cinétique d'insertion et d'extraction du lithium au sein de la structure est limitée et l'utilisation de ces composés à des régimes de charge et de décharge est relativement faible [38]

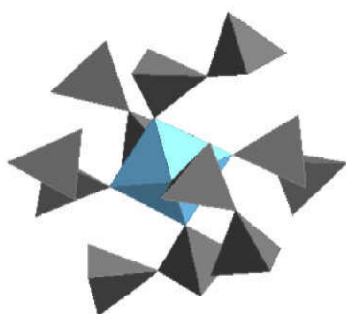


Figure I.6 : Schéma structural du pyrophosphate de titane [67].

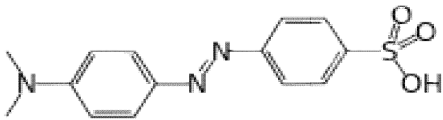
I.3. LES ADSORBATS

Les tests d'adsorption sont réalisés sur deux colorants commerciaux largement utilisés dans l'industrie et la recherche en dépollution, il s'agit de l'orange de méthylène (OM) et du bleu de méthylène (BM). Les caractéristiques physico-chimiques ainsi que la formule chimique de ces colorants sont représentées dans les **tableaux I.4 et I.5**.

I.3.1. Orange de méthylène (OM)

L'orange de méthylène est un colorant commercial de la famille des azoïques, largement utilisé dans l'impression de la coloration des textiles en industrie. Des tests d'adsorption de ce colorant ont été réalisés [39]. Les colorants azoïques ont pour chromophore : le groupe N=N. Suivant le nombre de chromophores rencontrés dans la molécule, il est distingué les mono-azoïques, les bisazoïques et les poly azoïques. La molécule de l'azobenzène est la plus petite dans la famille des colorants azoïques.

Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques et la structure de l'orange de méthylène [52,56]

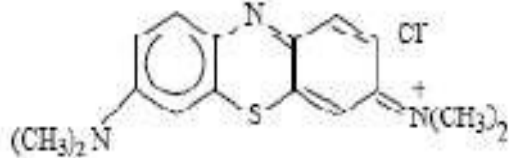
Structure chimique de l'orange de méthylène	
Nom chimique	acide p-diméthylamino-azobenzène-sulfonique
Nom commerciale	13025 ou Acide Orange 52
Formule brute de la forme acide	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O ₃ S, M : 305,35 g·mol ⁻¹ , Pk_a : 3.393
Formule brute du sel de sodium	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S, M : 327,33 g·mol ⁻¹
Apparence	cristaux orange
Solubilité	5,20 g·l ⁻¹ dans l'eau à 19,85 °C
Longueur d'onde d'absorption max	465nm
Solvant	l'eau

I.3. 2. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène, "colorant cationique", est une molécule organique appartenant à La famille des Xanthines[41]. Elle est choisie comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne. L'adsorption du bleu de méthylène est utilisée depuis longtemps, en vue d'évaluer les performances du charbon actif, avant son emploi dans une Installation d'épuration des eaux, et pour tester les pouvoir adsorbants de divers solides ainsi

que pour déterminer leurs surfaces spécifiques. La formule développée et les caractéristiques du bleu de méthylène sont représentées dans le **Tableau I.5**.

Tableau I.5 : Les propriétés physico-chimiques et la structure du bleu de méthylène [42–46]

Structure chimique du bleu de méthylène	
Nom chimique	Chlorure de méthylthioninium
Nom commerciale	52015 ou Basic Blue 9
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl, M : 319,85 g·mol ⁻¹
Température de décomposition	≈ 180 °C
Apparence	cristaux bleu foncés
Solubilité	50 g·l ⁻¹ dans l'eau à 20 °C 10 g·l ⁻¹ dans l'éthanol à 20 °C
Longueur d'onde d'absorption max	665nm
Solvant	l'eau

I.4. LE PHENOMENE D'ADSORPTION

I.4.1. Généralités

L'adsorption à l'interface, "soluté-solide" est le phénomène physico-chimique par lequel des molécules présentes dans un liquide se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène provient de l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées, qui sont de nature physico-chimique conduisant à deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption. La distinction entre ces deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorption faibles [1].

a) Adsorption physique (physisorption)

La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne aucune modification des molécules adsorbées. Elle est due à la force électrostatique entre les molécules du soluté et la surface du solide, il peut s'agir :

- d'interaction ou de répulsion entre espèces chargées,

- d'interaction entre dipôles,
- d'interaction de type Van Der Waals,
- des liaisons hydrogène,

b) adsorption chimique (chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou électrostatiques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent être accumulées sur plus d'une monocouche (adsorption type I).

I.4.2. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale [1] :

1. diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
2. transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
3. réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I.4.3. Isothermes d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

I.4.3.1. Classification des isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales. La **Figure I.7** présente cette classification[1]. Après cette description, nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes.

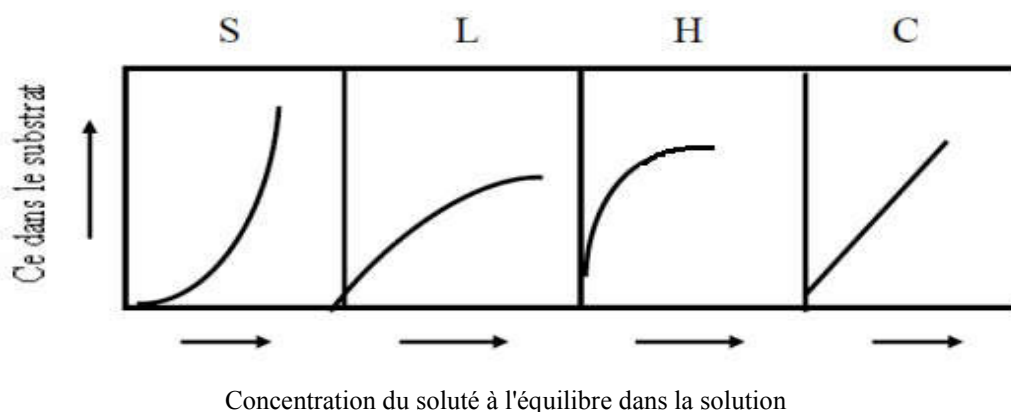


Figure I.7 : Classification des isothermes d'adsorption [1].

- **Classe L (Langmuir)**

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de solution adsorbée, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées et elles mêmes sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées en monocouche, ce qui minimise leur attraction latérale [1].

- **Classe S (Sigmoïde)**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules, Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent et se tassent les unes contre les autres par adsorptions en multicouche. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [1].

- **Classe H (Haute affinité)**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [1].

- **Classe C (partition Constante)**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [1].

I.4.3.2. Types d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude d'adsorption. L'isotherme de Langmuir et de Freundlich expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Les équations dérivées de l'équation de Langmuir, sont avancées pour décrire les isothermes d'adsorption. C'est notamment l'équation de Fritz-Schlünder, celle de Radke-Prausnitz et celle de Toth. Nous citons les principaux modèles [1].

- ***Isotherme de Langmuir***

Ce modèle est le plus utilisé pour commenter les résultats d'adsorption des composés organique en solution aqueuse, à température constante, la quantité adsorbée Q est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation (I.a) [47].

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{kC_e}{1 + KC_e} \quad (\text{I. a})$$

Q : Quantité adsorbée par gramme du solide.

C_e (mg/l) : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

Q_m : capacité maximale d'adsorption.

K : constante d'affinité.

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{k \cdot Q_m} * \frac{1}{C_e} \quad (\text{I. b})$$

En portant $1/Q = f(1/C_e)$ on obtient une droite de pente $1/K \cdot Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$, cela permet de déterminer Q_m et K les deux paramètres d'équilibre de l'équation [47].

- ***Isotherme de Freundlich***

L'équation empirique de Freundlich est largement utilisée pour la représentation de l'équilibre d'adsorption, exprimé par :

$$Q = K_f C_e^{1/n_f} \quad (\text{I. c})$$

K_f et $1/n_f$: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné [48].

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\ln Q = \ln k_f + 1/n_f \ln C_e \quad (\text{I. d})$$

Le tracé $\ln Q = f(\ln C_e)$, donne une droite de pente $1/n_f$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$ [48].

- **Modèle de Fritz-Schlûnder**

Les équations de Langmuir et Freundlich sont développés empiriquement par Fritz et Schlûnder[49]. L'équation est exprimée par :

$$q_e = \frac{AC_e^\alpha}{1 + BC_e^\beta} \quad (\text{I. e})$$

q_e (mg/g) : la quantité adsorbée à l'équilibre,

A , B , α et β sont les paramètres de Fritz–Schlûnder [49].

- **Modèle de Radke-Prausnitz**

Le modèle de Radke–Prausnitz [50] est représenté par:

$$q_e = \frac{q_{mRP} K_{RP} C_e}{1 + K_{RP} C_e^{mRP}} \quad (\text{I. f})$$

q_{mRP} (mg/g) est la capacité maximale d'adsorption de Radke–Prausnitz,

K_{rp} et m_{RP} sont les paramètres de Radke–Prausnitz [50].

- **Modèle de Toth**

Toth [51] a modifié l'équation de Langmuir pour diminuer l'erreur expérimentale. L'application de son équation est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches similaire à l'isotherme de BET, qui est un type spécial d'isotherme de Langmuir et à une validité très restrictive. L'équation du modèle de Toth est représentée par:

$$q_e = \frac{q_{mT} C_e}{\left(\frac{1}{K_T} + C_e^{mT}\right)^{1/mT}} \quad (\text{I. g})$$

q_{mT} (mg/g) est la capacité maximale d'adsorption de Toth, K_T et m_T sont les paramètres de Toth.

Les modèles de Toth, Radke–Prausnitz and Fritz–Schlûnder sont réduits au modèle de Langmuir quand les paramètres m_T , m_R , α , et β sont égaux à l'unité. Pour une grande concentration en solution du soluté, les modèles de Fritz–Schlûnder et Radke–Prausnitz sont réduits au modèle de Freundlich [52].

I.5. LA PHOTOCATALYSE

I.5.1. Généralités

La photocatalyse repose sur le principe d'activation d'un semi-conducteur à l'aide de l'énergie apportée par la lumière. Le semi-conducteur est considéré comme un catalyseur. Son principe est proche de la catalyse hétérogène où la réaction d'oxydoréduction se passe à la surface du catalyseur. En photocatalyse, la substance catalytique est solide et les réactifs sont liquides ou gazeux. La photocatalyse se distingue de la catalyse par le fait qu'il est nécessaire d'appliquer un rayonnement électromagnétique au solide photocatalyseur pour qu'il devienne actif [53]. La photocatalyse peut donc se décomposer en deux phénomènes qui interviennent simultanément :

a) L'activation du photocatalyseur se déroule en trois étapes :

- (i) Absorption des photons par le photocatalyseur.
- (ii) Création de paires (électron/trou) photo-induites dans le photocatalyseur.
- (iii) Migration des paires (électron/trou) vers la surface du photocatalyseur.

Lors de cette migration, une majeure partie des paires (électron/trou) se recombinent avant d'atteindre la surface [54].

b) La réaction catalysée.

Afin d'accélérer une réaction par photocatalyse, il convient de disposer d'un solide capable d'absorber un rayonnement électromagnétique et de former le meilleur rendement possible des paires (électron/trou), qui se rendront disponibles pour les réactions en phase adsorbée.

Par ailleurs, ce solide doit présenter une bonne aptitude à l'adsorption afin de pouvoir adsorber un grand panel de substances. Plusieurs oxydes de métaux de transition, des semi-conducteurs (ZrO_2 , SnO_2 , ZnO , TiO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , CdS), absorbent des rayonnements lumineux d'énergies comprises entre 2,2 et 3,8 eV. De ce fait et du fait qu'ils sont semi-conducteurs, ils sont capables de restituer l'énergie sous forme de paires électron/trou. Ces oxydes sont par conséquent susceptibles de photocatalyser un grand nombre de réactions chimiques [61,62]. L'efficacité de ces oxydes de transition a déjà été testée [57–59]. Cependant, le dioxyde de titane est le plus étudié et le plus utilisé, pour plusieurs raisons : sa disponibilité sur le marché, son prix et sa stabilité. Sa moindre toxicité par rapport à d'autres oxydes est également un critère qui justifie son choix comme photocatalyseur ; il est ainsi couramment employé dans la formulation de médicaments. Cependant, sa toxicité au niveau des voies respiratoires (inhalation de nanoparticules) a été récemment sujette à controverse.

TiO₂ est donc considéré comme le meilleur photocatalyseur car il présente la meilleure efficacité vis-à-vis du plus grand nombre de réactions [60].

I.5.2. Revue bibliographiques de la photocatalyse sur TiO₂

L'activité photocatalytique du dioxyde de titane dépend d'une part des propriétés propres au matériau TiO₂ [61] :

- Sa structure cristalline,
- La surface spécifique,
- La taille des particules,
- La porosité,
- L'acido-basicité de sa surface,
- le taux de recouvrement de sa surface par l'eau ou les radicaux hydroxyles et

D'autres part les paramètres relatifs aux conditions expérimentales [54] :

- La masse de catalyseur,
- ***La longueur d'onde d'irradiation****,
- La concentration initiale de réactant,
- La température,
- L'intensité de l'irradiation,
- La pression partielle d'oxygène,
- La teneur en eau du milieu réactionnel pour les réactions en Phase gazeuse.

Le titane est le dixième élément le plus abondant de la croûte terrestre, disponible à l'état naturel. Environ quatre-vingt-sept minerais présentent une teneur supérieure à 1% en titane. Les minerais riches en titane sont en revanche rares et, pour des raisons économiques, seuls quelques-uns d'entre eux comme la rutilite et l'ilménite sont extraits. Cependant, dans ces minéraux, le titane s'avère être généralement combiné avec d'autres oxydes métalliques. Un traitement des minéraux après extraction est donc souvent nécessaire. Pour faire face à la demande en TiO₂ dans l'industrie des peintures, de la papeterie et des cosmétiques, où il est utilisé comme pigment, des procédés de synthèse industriels ont ainsi été élaborés. Ils permettent d'obtenir des particules de TiO₂ parfaitement pures et de morphologie contrôlée [53].

Le dioxyde de titane (TiO₂) est un semi-conducteur (SC), il présente donc une structure de bande. A partir du schéma des orbitales moléculaires de TiO₂, il est possible de définir une bande de valence (BV), constituée des orbitales 2p de l'oxygène, et une bande de

conduction (BC), constituée des orbitales 3d des atomes de titane. Ces bandes sont séparées par une bande interdite (band gap) de : 3,2 eV pour l'anatase et 3,02 eV pour la rutile [53].

La **Figure I.8** montre les rayonnements UV absorbés par TiO₂. Sous l'effet de l'irradiation par des longueurs d'ondes inférieures à **380 nm** pour l'anatase et à **400 nm** pour la rutile. Un électron (e⁻) de la bande de valence est promu vers la bande de conduction, se faisant, il laisse un trou (h⁺) dans la bande de valence. Ces paires e⁻/h⁺ peuvent être drainées vers la surface du matériau où des espèces de la phase fluide peuvent être adsorbées. Suivant les potentiels d'oxydoréduction, un électron photogénéré peut être transféré vers une espèce adsorbée acceptrice d'électron (A). Parallèlement, le trou peut être transféré vers une espèce donneuse d'électron (D). Le processus peut être résumé par les trois équations suivantes :

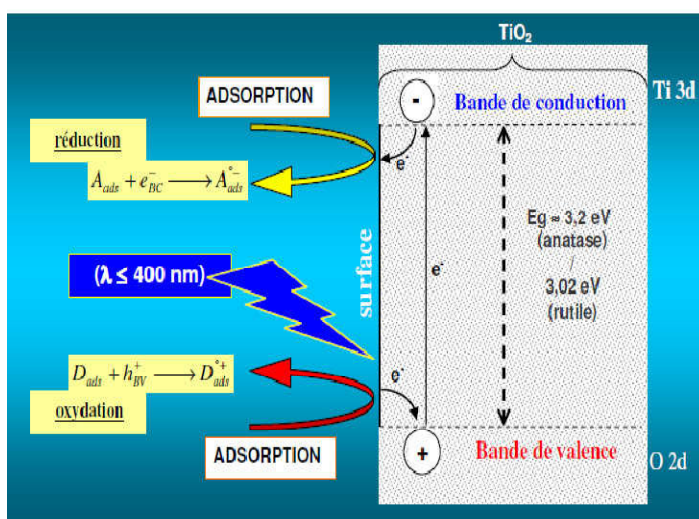
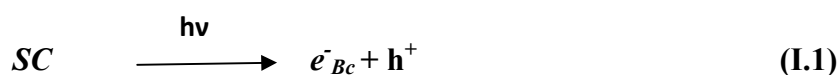


Figure I.8 : Schéma du principe général de la photocatalyse hétérogène [68].

Les espèces initialement adsorbées subissent des réactions d'oxydoréduction. D'une part, les électrons photogénérés peuvent réagir avec un composé accepteur d'électrons (A) pour effectuer une réduction. D'autre part, les trous photogénérés peuvent réagir avec un composé donneur d'électrons (D) et ainsi oxyder ce composé. L'eau peut ainsi être dissociée en radical hydroxyle HO• et l'oxygène réduit en ion superoxyde comme le montre les équations (I.4) et (I.5) [53].



Les composés organiques, quant à eux, peuvent réagir de deux manières : soit ils réagissent directement avec les trous ou les électrons photogénérés à la surface de TiO_2 , soit ils réagissent indirectement par l'intermédiaire des espèces réactives telles que les radicaux hydroxyles et superoxydes à la surface de TiO_2 . A l'issue d'un mécanisme complexe constitué de multiples réactions, les COV peuvent être transformés en dioxyde de carbone et en eau. Cependant, la complexité du mécanisme réactionnel rend possible la formation de nombreux intermédiaires stables. Ces intermédiaires sont alors considérés comme des sous-produits. Ils peuvent être toxiques, voire plus toxiques que les composés initiaux. Ceci constitue un point crucial en termes de traitement de l'air [53].

I.5.3. Description du mécanisme de photocatalyse

Différents mécanismes réactionnels sont proposés mais il a été montré que la présence d'eau était nécessaire pour effectuer la réaction photocatalytique. En général, le but de cette réaction est d'oxyder des composés pour obtenir du dioxyde de carbone et de l'eau. On peut aussi avoir des intermédiaires d'oxydations des produits de départ si la réaction n'est pas complète. Pour favoriser une réaction complète, des expériences sont menées pour ralentir la recombinaison entre la paire électron-trou. La réaction photocatalytique est décomposée en cinq étapes [62] :

1. Le transfert de réactif de la phase fluide vers la surface du catalyseur.
2. L'adsorption de réactif sur la surface.
3. La réaction en phase adsorbée.
4. La désorption des produits intermédiaires et/ou finals.
5. Le transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

Les étapes de la dégradation photocatalytique d'un polluant organique sont représentées de manière globale par la **Figure I.9**. La dégradation des molécules organiques peut se faire soit par la réaction avec les radicaux générés sous trois manières différentes (**réactions I.8**) ; soit par une réaction directe de la molécule adsorbée avec les trous positifs (**réaction I.9**).

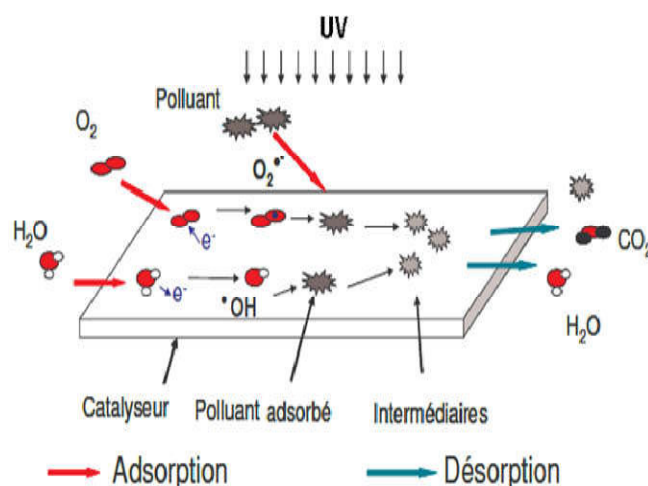
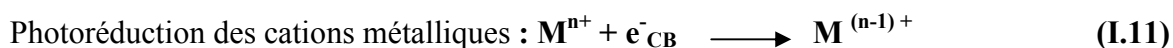
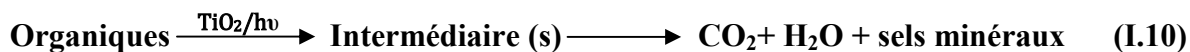
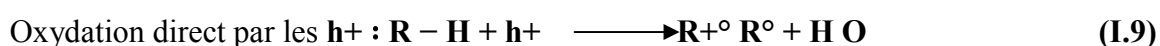
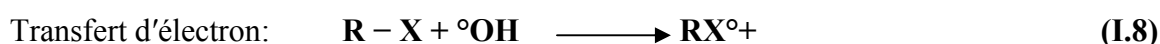
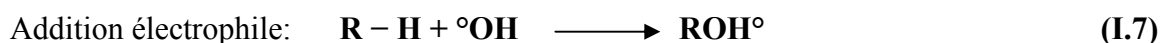
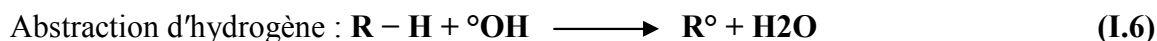


Figure I.9 : Schéma représentant les étapes de la dégradation photocatalytique [64].

L'efficacité de ce processus vis-à-vis de la dégradation des composés organiques est fortement liée à la nature de la molécule à dégrader. Comme le radical $\bullet\text{OH}$ ayant un caractère électrophile, les composés substitués par des groupements donneurs d'électrons réagissent plus rapidement et conduisent principalement à la formation de composés hydroxylés. Chaque molécule finira par être oxydée, le procédé d'oxydation dans l'eau par la photocatalyse hétérogène peut s'écrire comme illustré dans la **réaction (I.10)** [63].



De surcroît, Pour assurer la réaction de réduction, il doit y avoir une réaction d'oxydation d'équilibre. Des additifs comme des donneurs d'électrons sont ajoutés à la solution pour réagir avec les trous positifs et libérer les électrons dans la bande de conduction de semi-conducteur. Le choix des agents (généralement une molécule organique) est un paramètre clé pour une réduction efficace [64].

Références bibliographiques

- [1] N. Barak, “étude comparative des propriétés d’adsorption de quelques micropolluants sur les phosphates naturelles et le charbon actif,” Universte ibn zohr d’Agadir, 2004.
- [2] D. Jargot, B. La Rocca, S. Malard, S. Robert, P. Serre, and A. Simonnard, “Fiche toxicologique TiO₂,” *Inrs*, pp. 1–14, 2013.
- [3] A. Nazar and S. Riahi, “The Effects of TiO₂ Nanoparticles on Properties of Binary Blended Concrete, Journal of Composite Materials,” *Compos. Mater.*, vol. 45, no. 11, pp. 1181–1188, 2011.
- [4] Z. Mrhenache, “reformage sec du methane sur des catalyseurs a base de nickel supportes par TiO₂, CeO₂ et par l’oxyde mixte CeO₂-TiO₂,” Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011.
- [5] N. Barka, “L’élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté,” université ibn zohr d’Agadir, 2008.
- [6] R. Kechiched, “ypologie géochimique et géostatistique des minerais de phosphates du gisement de Bled El Hadba – Djebel Onk (Algérie Orientale),” Université Badji Mokhtar-Annaba, 2011.
- [7] D. Mohamed, Sabri, “phosphate mondiale,” *le Lead. Arab. Livres civilisations les leaders Arab. sujets généraux*, no. 22, 1962.
- [8] H. Mezghache and A. Hani, “Typologie chimique des phosphates du gisement de Djemi-Djema, bassin de Djebel Onk (Algérie orientale),” *Tome XXVII*, vol. 2000, no. 1/2, pp. 95–106, 2002.
- [9] Y. Idjer, “phosphates en Algérié,” *Financier*, 22-Aug-2009.
- [10] A. R. Dassamiour, M. Mezgahche, H. Bouderies, “Répartition des éléments en traces– Uranium et Cadnuim, dans les minerais de phosphate de Djbel Onk,” in *1er Colloqu International sur la géologie du Sahara algérien : ressources minérales, en hydrocarbure et en eau, Ourgla*, 2010.
- [11] Khourigba, Maroc, and A. Belmehdi, *Utilisation des phosphates naturels pour une agriculture durable*. 2004.
- [12] S.M. Jasinski, *Phosphate Rock*. Izmir, Turkey., 2007, pp. 120–121.
- [13] H. Boukerma, “Synthèse et caractérisation structurale de phosphates métalliques à charpente organique,” Université mentouri constantine, 2011.
- [14] J. R. Van Wazer, “Phosphorus and its Compounds,” *Interscience, New York*, p. 93, 1958.
- [15] “Phosphates in solid state chemistry (edit. G. Le Flem),” *Eur. J.Solid State Inorg.Chem*, pp. 1–28, 1991.
- [16] “École Franco-Maghrebine sur les phosphates et les composés du phosphore,” *Monastir (Tunisie)*, 9-11 mars, 2002.

- [17] M.T. Averbuch-Pouchot A. Durif, "Topics in Phosphates Chemistry," *World scientific Singapour*, 1994.
- [18] "Colloque International sur les Phosphates Minéraux Solides," *Toulouse 16-20 mai 1967 Bull. Soc. Chim.*, pp. 1663–1847, 1968.
- [19] "Phosphates in solid state chemistry (edit. G. Le Flem)," *Eur. J.Solid State Inorg.Chem.*, vol. 28, no. 1, 1991.
- [20] G. Centi, "Ecole Franco-Maghrebine sur les phosphates et les composés du phosphore," *Catal. Today*, no. 19, p. 1, 1993.
- [21] I.J. Ellison, G.J. Hutchings, and M.T Sananes, *J.C. Volta J. Chem. Soc. Chem.* 1994, pp. 1093–1095.
- [22] A. Clearfield, *Chem. Rev*, no. 88. 1988, pp. 125–128.
- [23] S.L.Suib, *Chem. Rev*, no. 93. 1993, pp. 803–807.
- [24] S. L. Edurne, L.M.José, L.P. José, I.A. Maria, and R.J.Teofilo, "solid State Chem," no. 180, pp. 1686–1697., 2007.
- [25] R.C. Haushalter and L.A.Mundi, *Chem. Mater*, no. 4. 1992, pp. 31–35.
- [26] J. B. Moffat, *Catalysis Reviews*, vol. 18. 1998, p. 199.
- [27] E. Blanco, "Catalyseurs phosphates pour la d'eshydratation de l'acide lactique en acide acrylique Elodie," *L'université Claude bernard – Lyon 1*, 2014.
- [28] M. Mouflih, A. Aklil, S. Sebti, and J. Hazard, *Mater*, vol. B119. 2005, pp. 183–188.
- [29] M. Mouflih, A. Aklil, S. Sebti, and J. Hazard, *Mater*, no. B112. 2004, pp. 183–190.
- [30] T. Masui, H. Hirai, N. Imanaka, and G. Adachi, "New sunscreen materials based on amorphous cerium and titanium phosphate," *Alloy. Compd.*, vol. 412, pp. 1141–1144, 2006.
- [31] A. Djaidja, "production d'hydrogène par reformage du méthane en présence de systèmes catalytiques à base de nickel, magnésium et Aluminium," université houari Boumediene Alger.
- [32] H. Fleisch, R.G.G. Russell, S. Bisaz, P.A. Casey, and R.C. Mühlbauer, "The influence of pyrophosphate analogues (diphosphonates) on the precipitation and dissolution of calcium phosphate in vitro and in vivo," *Calcif. Tissue Res*, no. 2, pp. 10–1, 1968.
- [33] S. Patoux et al, "Lithium Insertion into Titanium Phosphates, Silicates and Sulfates. Chem Mater," *Chem Mater*, vol. 14, pp. 5057–5068, 2002.
- [34] F. Urlan, I. C. Marcu, and I. Sandulescu, "Oxidative dehydrogenation of n-butane over titanium pyrophosphate catalysts in the presence of carbon dioxide," *Catal. Commun*, vol. 9, no. 14, pp. 2403–2406, 2008.
- [35] I. Marcu, I. Sandulescu, Y. Schuurman, and J. M. Millet, "Mechanism of n -butane oxidative dehydrogenation over tetravalent pyrophosphates catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 334, pp. 207–216, 2008.

- [36] C. Marcu, Ioan Sandulescu, and Jean-Marc M. Millet, "Mechanism of Effects of the method of preparing titanium pyrophosphate catalyst on the structure and catalytic activity in oxidative dehydrogenation of n-butane," *Mol. Catal. A Chem.*, no. 203, pp. 241–250, 2003.
- [37] Zhincong Shi et al, "Microporous and Mesoporous Materials," no. 88, pp. 232–237, 2006.
- [38] Y. Uebou et al, "Solide State Ionics," no. 148, p. pp 323–328, 2002.
- [39] S. Elbariji, M. Elamine, E. Habiba, H. Kabli, A. Lacherai, and A. Albourine, "Traitement et valorisation des sous-produits du bois, application à l'élimination des colorants industriels," *C.R.chimie*, no. 9, pp. 1314 –1321, 2006.
- [40] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Hélianthine>. .
- [41] S. Tahiri, "Traitement et valorisation des déchets solides industriels," Thèse de Doctorat Faculté des Sciences Ain Choch Casablanca, 2007.
- [42] C. Kaewprasit, H. Eric, N. Abidi, and J. P. Gourolot, "Application of Methylene Blue Adsorption to Cotton Fiber Specific Surface Area Measurement: Part I. Methodology," *J. Cott. Sci.*, vol. 173, no. pp 164–173, pp. 164–173, 1998.
- [43] S. S. Barton, "The adsorption of méthylene Blue by active carbon," *Carbon N. Y.*, no. 25, pp. 243– 350, 1987.
- [44] S. Aerdizzone, G. Gabrielli, and P. Lazzari, "Adsorption of methylene blue at solid/liquid and water/air interfaces," *Colloids Surf.*, no. 76, pp. 149–157, 1993.
- [45] Kaewprasit, C. Hequet, N. Abidi, J.P. Gourolot, and Quality measurements, *Applications of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface are amesurements. Part I. Methodology, The Journal of Cotton Sciences*, no. 2. 1998, pp. 164–173.
- [46] https://fr.wikipedia.org/wiki/Bleu_de_méthylène. .
- [47] I. Langmuir, "The constitution and fundamental properties of solids and liquids," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 252, no. 38, pp. 2221–2295., 1916.
- [48] F. H. Uber, "Die adsorption in losungen," *Z. Phys. Chem*, vol. 57, pp. 387–470, 1985.
- [49] w. Fritz and E. U. Schlunder, *Chem*, no. 29. 1974, pp. 1279–1282.
- [50] C. J. Radke and J. M. Prausnit, *Ind. Eng. Chem. Fund. 11*. 1972, pp. 445–451.
- [51] J. Toth and Colloid Interf, "Sci," no. 225. pp. 378–383, 2000.
- [52] A.R.Khan, R. Atallah, A. Al-Haddad, and J. Colloid, *Interface Sci*, vol. 194. 1997, pp. 154–165.
- [53] O. Debono, "Oxydation photocatalytique de composes organiques volatils et suivi de leurs intermediaires reactionnels : etude en reacteurs statique et dynamique a des concentrations typiques de l'air interieur," *Ecole des Mines de Nantes*, Francais, 2011.
- [54] S. Ozaki, L. H. Zhao, T. Amemiya, K. Itoh, and M. Murabayashi, "Gas-phase photocatalytic degradation of cis-1,2-dichloroethylene using titanium dioxide under

- near-UV-illumination,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 52, no. 2, pp. 81–89, 2004.
- [55] M.R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, “Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis,” *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 1, p. 69, 1995.
- [56] K. Rajeshwar, N.R. De Tacconi, and C.R. Chenthamarakshan, “Semiconductor-Based Composite Materials: Preparation, Properties, and Performance,” *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 9, pp. 2765–2782, 2001.
- [57] S. Biswas, M. F. Hossain, T. Takahashi, Y. Kubota, and A. Fujishima, “Influence of Cd/S ratio on photocatalytic activity of high-vacuum-annealed CdS–TiO₂ thin film,” *Phys. status solidi (a)*, vol. 205, no. 8, p. 2028, 2008.
- [58] A. Fujishima and X. Zhang, “Titanium dioxide Photocatalysis: present situation and future approaches,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 9, no. 5–6, p. 750, 2006.
- [59] J. Liqiang, X. Baifu, Y. Fulong, W. Baiqi, S. Keying, C. Weimin, and F. Honggang, “Deactivation and regeneration of ZnO and TiO₂ nanoparticles in the gas phase photocatalytic oxidation of n-C₇H₁₆ or SO₂,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 275, no. 1–2, pp. 49–54, 2004.
- [60] G.R. Bamwenda, T. Uesigi, Y. Abe, K. Sayama, and H. Arakawa, “The photocatalytic oxidation of water to O₂ over pure CeO₂, WO₃, and TiO₂ using Fe³⁺ and Ce⁴⁺ as electron acceptors,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 205, no. 1–2, pp. 117–128, 2001.
- [61] C. Wu, Y. Yue, X. Deng, W. Hua, and Z. Gao, “Investigation on the synergetic effect between anatase and rutile nanoparticles in gas-phase photocatalytic oxidations,” *Catal. Today*, no. 93–95, pp. 863–869, 2004.
- [62] J. M. Herrmann, “Heterogeneous Photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants,” *Catal. Today*, no. 53, pp. 115–129, 1999.
- [63] R. Djellabi, “Contribution de la photocatalyse à l’ élimination des polluants industriels,” Thèse de Doctorat, Université badji mokhtar - Annaba, 2015.
- [64] N. Wang, L. Zhu, K. Deng, Y. She, Y. Yu, and H. Tang, “Visible light photocatalytic reduction of Cr (VI) on TiO₂ in situ modified with small molecular weight organic acids,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 95, no. 3, pp. 400–407, 2010.
- [65] S. Woodley and C. Catlow, “Structure prediction of titania phases: Implementation of Darwinian versus Lamarckian concepts in an Evolutionary Algorithm,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 1, pp. 84–95, 2009.
- [66] D. E. C. Corbridge, “Phosphorus: chemistry, biochemistry and technology,” *CRC Press. Boca Raton, Fla*, 2013.
- [67] I.C. Marcu, “Déshydrogénation oxydante du n-butane sur des catalyseurs à base de pyrophosphates métalliques,” These de doctorates, L’Université Claude bernard – LYON 1, 2002.
- [68] F. Thévenet, “Élimination et mécanismes de dégradation de l’acétylène par couplage plasma froid / photocatalyse,” Universities Claude Bernard - Lyon 1, 2006.

Chapitre II :

Méthodes expérimentales

II.1. INTRODUCTION

Dans la première partie de ce chapitre nous présenterons les méthodes de préparation des catalyseurs à base de phosphates de titane (TiPO). Suit de l'ensemble des techniques de caractérisation des catalyseurs ; indispensables pour la détermination des propriétés texturales et structurales afin de prévoir et expliquer leurs propriétés catalytiques ; dans la deuxième partie. Dans la troisième partie, nous exposerons les méthodes de dépollution utilisées, ainsi que les montages expérimentaux des tests catalytiques.

II.2. SYNTHÈSE ET PRÉPARATION

II.2.1. Méthodes de préparation des phosphates de métaux dont le phosphate de titane

II.2.1.1. La méthode imprégnation

Dans cette méthode les catalyseurs sont obtenus par la réaction des précurseurs d'oxydes de métal M_xO_y avec les quantités stœchiométriques d'acide phosphorique (85%) en solution. Après l'homogénéisation du mélange réactionnel, l'ajouter en goutte à goutte sur le $TiCl_4$ dans un PH basique, le composé obtenu est séché dans l'agitateur à $130^\circ C$, jusqu'à l'obtention d'un solide. Puis calciné à $700^\circ C$. Cette méthode donne des solides de très faibles surfaces spécifique entre 1 à $3\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [1].

II.2.1.2. La méthode sol-gel

Dans cette méthode, une solution de di-isopropoxyde bis(2,4-pentanedionate) de titane dans l'isopropanol est hydrolysée avec une solution aqueuse d'acide phosphorique (0,3M), tout en maintenant un pH basique, à l'aide d'une solution d'ammoniaque, jusqu'à l'obtention d'un rapport $P/Ti = 2,1$. Le gel obtenu est séparé par centrifugation, lavé avec l'eau distillée, séché à l'étuve puis calciné à $650^\circ C$. Une deuxième méthode sol-gel consiste en une hydrolyse d'une solution de sec-butoxyde de titane par l'acide phosphorique (1M) dans l'alcool sec-butanol. Le gel résultant est dissous dans $Na_4P_2O_7$ concentré 8.5M pour obtenir un rapport molaire P/Ti égal à 10. Au bout de quelques heures d'agitation à température ambiante, un gel blanc apparaît qui est ensuite agité pendant 3 jours. Le solide est récupéré par centrifugation et lavé plusieurs fois à l'eau distillée, séché à $60^\circ C$ et enfin calciné sous air $650^\circ C$.

II.2.1.3. La méthode co-précipitation

Cette méthode est basée sur la réaction entre le tétrachlorure de titane ($TiCl_4$) acidifié par 40 ml d'acide lactique (85%), et l'acide phosphorique. Ainsi, l'ammoniaque NH_3 (28%) est ajouté goutte à goutte, à la solution d'acide phosphorique (30%) jusqu'à un pH basique

dans une solution de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. La solution obtenue est utilisée pour précipiter les ions Ti^{4+} dans le mélange TiCl_4 tout en agitant. Le gel résultant est séparé par centrifugation et séché à l'étuve à 200°C . Le solide ainsi obtenu est recuit dans un flux d'air à 600°C . Cette méthode est très difficile à élaborer, vue la difficulté qui se pose à manipuler le TiCl_4 , néanmoins elle donne des catalyseurs intéressants.

Dans cette méthode de co-précipitation, une solution aqueuse de chlorure de titane TiCl_4 , est précipité par une solution 40% d'acide phosphorique H_3PO_4 , tout en agitant pendant 24 h à température ambiante. Puis maintenue sous reflux pendant 48 heures après une introduction en goutte à goutte d'une solution 8M de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Le solide produit hydrogéné-phosphate de titane est récupéré par centrifugation. Le produit est séché dans l'air à température ambiante. Ensuite calciné à 500°C .

II.2.1.4. La méthode hydrothermal

Cette méthode est divisée en trois étapes :

- a) La préparation du précurseur d'hydroxyde de métal : une solution aqueuse d'ammoniac est ajouté au précurseur de métal (nitrate, chlorure, sulfonate ou carbonate de métal) dans l'eau déminéralisée sous agitation, jusqu'à $\text{pH} = 4,5$. Le gel résultant est séparé par centrifugation, puis lavé avec à l'eau et séché à l'air à 110°C pendant 12 h.
- b) La réaction hydrothermal en présence de l'acide phosphorique : le xérogel obtenu en (a) est dispersé dans l'eau distillée. On ajoute lentement l'acide phosphorique H_3PO_4 (34%) à la solution $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 8M, et on agite 6 h. Le mélange est transféré dans un autoclave en acier inoxydable, son intérieure est bordé d'un récipient en Téflon et chauffé à 200°C pendant 18h. Après refroidissement à température ambiante, le gel est séché.
- c) Une calcination sous air : le produit séché est finalement calciné sous air à température élevée pendant au moins 5 h.

II.2.1.5. La méthode de synthèse des phosphates mésoporeux

Cette méthode représente une synthèse des catalyseurs du type TiPO mésoporeux en présence de surfactant. La préparation est réalisée en mélangeant une solution acidifiée du surfactant bromure d'hexadécyltriméthylammonium ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$) à 25% d'acide phosphorique à des températures allant de 50 à 75°C . Le mélange est ensuite vieilli, et la valeur du pH ajusté à 11,5 à l'aide d'une solution d'hydroxyde de tétraméthylammonium. Le gel se forme immédiatement. Le tensioactif est lavé par solvant (éthanol/ HCl). Le solide est séché.

II.3. METHODES DE CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE

Afin de connaître au mieux les propriétés physicochimiques des catalyseurs étudiés, nous avons fait appel à diverses techniques d'analyses. D'autre part, des paramètres tels que les phases cristallines, la taille des cristallites, la surface spécifique, les propriétés thermiques, la détermination du gap ou encore l'aspect granulaire et la taille des particules sont déterminés.

II.3.1. Analyse élémentaire par spectrométrie plasma à couplage inductif (ICP)

La spectrométrie d'émission optique par couplage inductif à plasma (ICP-OES) permet de doser les éléments atomiques constituant le catalyseur TiPO. L'analyse permet d'obtenir les teneurs massiques en titane et phosphore et donc de recalculer la formule de maille et d'avoir le rapport P/Ti global. Cette technique s'applique de manière courante à l'analyse élémentaire d'identification et de dosage. Elle permet de déterminer les teneurs massiques en éléments dans les matériaux [1-9].

- **Principe de la méthode**

Le principe de la méthode consiste à vaporiser à l'aide d'un plasma la solution dans laquelle est dissout le catalyseur et mesurer l'intensité d'émission d'une radiation caractéristique de l'élément à doser. L'échantillon est ionisé dans un plasma d'argon (ou d'hélium) à une température de 8000°C. Le retour à l'état fondamental des atomes ionisés permet l'émission de photons dont l'énergie est caractéristique de l'élément, détectés et analysés par spectrométrie d'émission optique, (ICP-AES).

II.3.2. Mesure de surface spécifique et porosité

a) **Mesure de surface spécifique par la méthode (BET)**

La surface spécifique des catalyseurs est mesurée par la méthode mise au point par Brunauer-Emmet-Teller (BET) [10]. En se basant sur la théorie de Langmuir qui suppose que, quand une molécule de gaz rencontre un site d'adsorption libre, elle reste adsorbée pendant un certain temps puis s'évapore. Le modèle suppose que ces molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles et que la surface se couvre progressivement d'une monocouche. Quand la pression atteint la pression de vapeur saturante, les vapeurs de l'adsorbat se condensent et le nombre de couches adsorbées est infini à la surface.

Le tracé de la droite $P/(V \cdot (P_0 - P))$ permet d'accéder à la valeur du volume de la monocouche (V_m) qui est directement proportionnelle à la surface spécifique:

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m \cdot N_a \cdot A_m}{V} \quad (\text{II. b})$$

Où :

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

V : volume d'une mole de gaz pris dans les conditions normales de température et de pression, $V=22400 \text{ cm}^3$

V_m : volume nécessaire pour former la monocouche

A_m : surface occupée par la molécule adsorbée ($A_m=0,162 \text{ nm}^2$ pour N_2 à -196°C)

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à -196°C sont obtenues par injection automatique d'azote. Les échantillons de catalyseur sont prétraités sous vide primaire à 90°C pendant 1 h puis sous vide secondaire à 250°C pendant 20h. Ils sont ensuite maintenus à la température de l'azote liquide. L'injection automatique d'azote est assistée par un ordinateur couplé au micromeritics. Cinquante deux mesures sont généralement effectuées pour des pressions relatives d'azote (P/P_0) variant de 0 à 1. Les calculs de surface BET sont effectués à partir du logiciel Tristar.

II.3.3. Diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X est utilisée dans le but d'identifier la nature des phases obtenue après synthèse et de vérifier la bonne cristallinité des catalyseurs. Les mesures sont effectuées sur un diffractomètre Brüker utilisant la radiation $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), pour une tension de 45 kV et une intensité de 40 mA. L'acquisition des spectres est réalisée dans une gamme d'angle 2θ compris entre 20° et 90° avec un pas de $0,008^\circ$ pour un temps d'accumulation de 60s par pas. Les positions et les intensités des raies de diffraction observées sont comparées à celles données par les fiches de références JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). La position des pics de diffraction est donnée par la loi de Bragg (II.d) [9].

$$2d_{\text{hkl}} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{II. d})$$

Avec :

d_{hkl} : distance interréticulaire (\AA).

2θ : angle formé par les faisceaux incident et diffracté ($^\circ$).

λ : longueur d'onde K_{α} du cuivre ($1,5406 \text{ \AA}$).

n : ordre de série de diffraction de Bragg (nombre entier).

II.3.4. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est l'une des spectroscopies les plus utilisées en catalyse. Son application la plus usuelle en catalyse consiste en la détermination et l'identification des liaisons chimiques de la structure du catalyseur. Elle sert aussi à la détermination des espèces adsorbées et l'étude de la chimisorption des espèces à la surface du catalyseur. Pour expliquer les propriétés et réactivités des surfaces. L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (ALPHA)-FTIR. Les principales bandes dues aux vibrations de la structure des catalyseurs sont observées entre 200 et 1400 cm^{-1} [9].

- **Principe de la technique**

L'absorption d'un rayonnement infrarouge par une molécule provient de l'interaction de la composante électrique des ondes électromagnétiques incidentes avec les dipôles électriques des liaisons non symétriques. Elle concerne essentiellement les espèces moléculaires pour lesquelles les différences énergétiques entre les états de rotation et celles entre les états de vibration sont relativement faibles. Elle requiert que les mouvements de vibration et de rotation de la molécule modifient son moment dipolaire. C'est uniquement dans ces conditions que le champ électrique alternatif peut interagir avec la molécule et entraîner une modification de l'amplitude de l'un de ces mouvements.

- **Spectre infrarouge**

Le spectre d'absorption se présente sous forme d'un graphique, portant la transmittance $T(\%)$ en fonction de la longueur d'onde λ (μm); ou exprimée en nombre d'onde ($1/\lambda$) noté ν (cm^{-1}). La transmittance est fréquemment exprimée en pourcentage, elle est donnée par le rapport : $T=I/I_0$. Elle est liée à l'absorbance A (la densité optique) par la relation suivante :

$$A = \log (1/T) = \epsilon.l.c \quad (\text{II.h})$$

I_0 : intensité de la radiation incidente.

I : intensité de la radiation après absorption.

ϵ : coefficient d'absorbance (coefficient d'extinction molaire).

l : longueur du trajet optique au travers du milieu absorbant, exprimé en cm.

c : concentration de la substance analysée en $\text{mol}/\text{dm}^{-3}$.

II.3.5. Analyse différentielle thermique et gravimétrie (ATG/ATD)

L'analyse différentielle thermique et gravimétrie permet de déterminer l'évolution thermique d'un matériau ; on peut suivre les transformations qui ont lieu aux différentes températures et essayer de déterminer les phénomènes chimiques qui sont responsables des effets observés. Cette méthode permet aussi de donner une idée sur la stabilité thermique des échantillons, par la détermination des quantités de masses perdues en fonction de la température et par la détermination de la température maximale de chauffe [13]. Les techniques d'analyse thermique utilisées sont la thermogravimétrie, l'analyse thermique différentielle :

- *L'analyse thermogravimétrie (ATG)* permet de déterminer les variations de masse d'un échantillon en fonction du temps pour une vitesse constante d'augmentation de la température. Nous déduisons qu'à chaque perte de masse il y a eu une réaction au sein de l'échantillon. Il en résulte un suivi précis de la masse de l'échantillon en fonction de la température [13].

- *L'analyse thermique différentielle (ATD)*, apparue en 1887 à la suite des travaux de Le Chatelier, consiste à mesurer l'écart de température entre l'échantillon et la substance de référence, soumise à la même loi de chauffe. Cette technique d'analyse permet de suivre les phénomènes exo et endothermiques qui ont lieu lorsque les échantillons sont traités thermiquement. L'appareil ATG/ATD utilisé est de la marque **Brüker** de type **Q600** de la compagnie TA.Instruments. Le chauffage allant de 50 à 1000°C avec une vitesse de chauffe d'1°C/min [13].

II.3.6. Analyse par spectroscopie UV solide, détermination du gap

L'absorption dans les régions visible (400 - 800 nm) et ultraviolette (200 - 400 nm) est largement utilisée pour obtenir des informations sur la structure électronique des catalyseurs. En effet, la spectroscopie UV-visible permet de caractériser l'état de valence et la coordination, des ions des métaux de transition dans les catalyseurs, ainsi que leur modification au cours d'une réaction. Les analyses UV-solide sont effectuées sur un spectromètre UV-visible de marque Perkin Elmer Lambda 800 [14].

- **Principe de la technique**

Les spectres d'absorption sont obtenus après analyse de la lumière transmise ou réfléchi par le milieu absorbant placé entre la source de lumière et le détecteur. Les spectrophotomètres comprennent : une ou deux sources polychromatiques, un milieu dispersif

qui sépare les différentes fréquences (monochromateur à prisme, ou à réseau ou les deux à la fois), une cellule contenant l'échantillon et un système de détection (photomètre). Le photomètre mesure et compare l'intensité lumineuse avant et après interaction avec la substance. L'intensité émise par la source et la réponse du détecteur varient avec la fréquence. L'intensité transmise ou réfléchi I est comparée à l'intensité incidente I_0 pour toutes les fréquences et la transmittance ainsi que l'absorbance sont données.

II.3.7. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les catalyseurs hétérogènes sont souvent complexes de par la composition, la texture et la structure des phases présentes. Leur étude par microscopie électronique permet de les visualiser avec un pouvoir de résolution modulable entre 10^{-4} et 10^{-8} m. L'image est obtenue à partir du rayonnement réfléchi par suite de l'interaction électron secondaires et rétrodiffusés, avec un grossissement de 20 à 10^5 fois. Cette technique a l'avantage de permettre l'examen d'échantillons massifs avec profondeur d'où une impression de vision tridimensionnelle. Nous avons utilisé le MEB pour caractériser la morphologie des catalyseurs [15]. Ces solides étant des semi-conducteurs, mais qui ont la particularité d'adsorber l'humidité ; une métallisation de l'échantillon permettant l'écoulement des charges est donc nécessaire avant observation. Ce qui *rend cette analyse un peu coûteuse*.

II.4. TESTS CATALYTIQUES ET DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

II.4.1. Propriétés catalytiques d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est soit physique ou chimique et se déroule seulement à l'interface. Il s'est développé, ces dernières années, de nouveaux produits avec des propriétés d'adsorption intéressantes. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption ; mais ce n'est pas l'unique critère régissant l'activité d'un solide dépolluant. Actuellement, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir un intérêt pratique. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques supérieures à 100 et pouvant atteindre quelques milliers de ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) [16]. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm. Ils sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique ou leur polarité. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbables à la surface interne

d'adsorption, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière.

II.4.1.1. Montage

L'étude de l'adsorption des colorants sur les catalyseurs de phosphate de titane et l'influence des différents paramètres est réalisée sur le montage représenté dans la **Figure II.1**. Les solutions polluées sont préparées avec l'eau distillée, à température ambiante, et sont agitées jusqu'à obtention des solutions homogènes, de concentrations comprises entre 5 et 10g.l⁻¹. Elles sont maintenues dans l'obscurité totale tout au long de la réaction. Au temps t=0, une quantité de 2 g de catalyseur est ajoutée à la solution préparée, au début de la réaction. A ce moment, le premier prélèvement est effectué ; et la cinétique d'adsorption est alors entamée. Un prélèvement de 20 ml est effectué à chaque instant. Ce dernier est utilisé pour déterminer la quantité du polluant restant à l'équilibre en solution après son adsorption. Le mélange est séparé par centrifugation, puis analysé par spectroscopie UV, afin de déterminer la concentration résiduelle du colorant à chaque instant.

II.4.1.2. Méthode d'analyse

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine UV-visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert[17].

$$A = \text{Log } I_0 / I = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (\text{II.i})$$

Avec :

A : absorbance

ε : coefficient d'extinction spécifique du soluté

l : l'épaisseur de la cellule optique

C : la concentration du soluté.

L'étalonnage est réalisé, avec des concentrations en soluté variant de 0 à 5g/l, à la longueur d'onde maximale d'absorption déterminée auparavant.

II.4.2. Propriétés photocatalytiques

La photocatalyse est un cas particulier de la catalyse hétérogène, déclenchée par l'irradiation des matériaux semi-conducteurs avec des photons d'énergie adaptée au solide. Les photocatalyseurs engendrent la formation de réactifs, capables de décomposer par oxydoréduction des substances organiques et/ou inorganiques. L'idée de réaction photocatalytique est fondamentalement incorrecte. Elles expliquent que lors d'une réaction photocatalytique, la lumière remplace le catalyseur. En réalité, le terme de photocatalyse est plus large ; et l'on s'accorde à dire qu'il définit une modification de la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière en présence d'une substance, appelée photocatalyseur [16]. Le schéma dans la **Figure II.2** résume l'ensemble des processus physico-chimiques qui se rapportent au phénomène photocatalytique particulièrement en présence de TiO_2 .

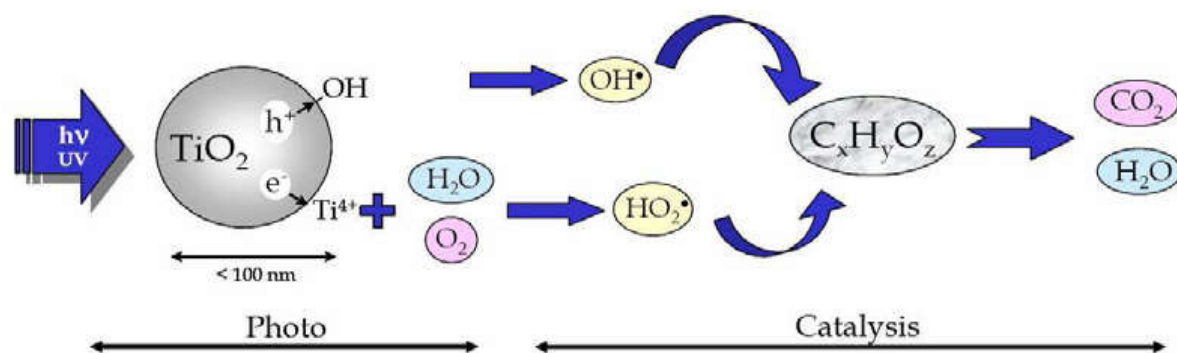


Figure. II.2 : Processus physico-chimiques du phénomène photocatalytique [18].

La photocatalyse hétérogène implique des photoréactions qui se produisent à la surface du catalyseur solide. Si le processus de photoexcitation initial se produit sur une molécule adsorbée, celle-ci va alors interagir avec le catalyseur, ce processus est appelé **photoréaction catalysée**. Si la photoexcitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ainsi il est photoexcité, il réagit alors avec une molécule adsorbée, on parle alors de **photoréaction sensibilisée** [18]. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur **photocatalyseur** ou à un semi-conducteur **photo-sensibilisateur** [16]. Cette technique de purification fait appel à une source d'énergie propre comme la lumière. Pour cela le procédé de purification est appelé photocatalyse et le matériau photocatalyseur.

II.4.2.1. Montage

Un volume de 100 ml de solution polluée, d'orange de méthylène ou de bleu de méthylène, à des concentrations allant de 5 à 10g/l, et à température ambiante est utilisé. Les solutions sont préparées en agitant le colorant jusqu'à obtention des solutions homogènes dans l'eau distillée. Une quantité de 2 g de catalyseur est ajoutée à la solution préparée, tout en agitant afin d'homogénéiser la solution polluée, et faciliter l'adsorption et la désorption des molécules à la surface du catalyseur. La solution est ensuite mise dans le réacteur photocatalytique (**Figure II.3**). La solution sous agitation est irradiée et les prélèvements commencent. A l'instant $t = 0$, nous effectuons le premier prélèvement, et la cinétique a donc commencée. Les échantillons prélevés sont utilisés pour déterminer la quantité du polluant résiduaire en solution après son adsorption et sa dégradation photocatalysée. Un prélèvement de 20 ml est effectué à chaque instant et analysés par spectroscopie UV-visible.

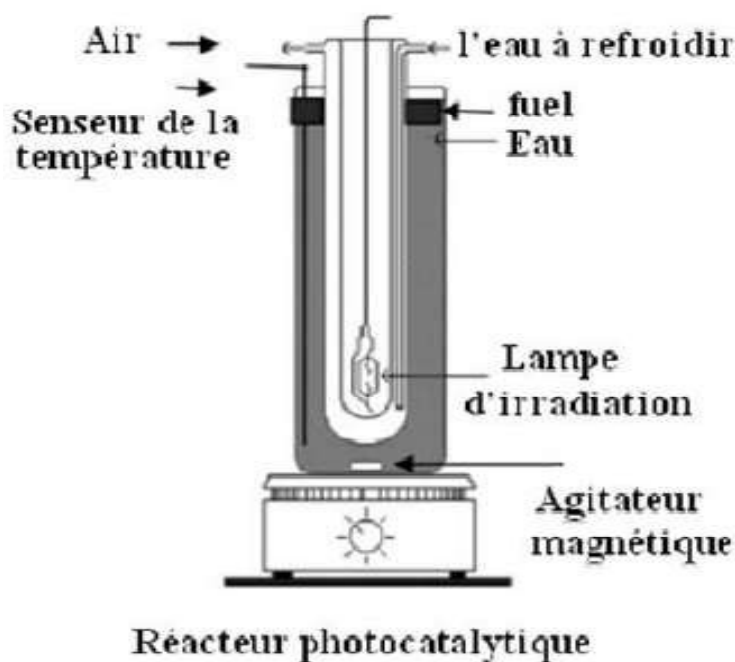


Figure II.3 : Le dispositif photocatalytique utilisé. Réacteur photocatalytique dans le visible

II.4.2.2. Méthode d'analyse ultraviolet-visible

Le domaine spectral de l'UV-Visible 200-800 est largement exploité en analyse quantitative. La spectrophotométrie dans ce domaine permet le suivi de la réaction photocatalytique, et la détermination de la concentration résiduaire des polluants, et la densité optique des solutions polluées, aux différents temps de la réaction. Les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert de l'équation (II.h) qui relie l'absorption de la lumière du polluant à sa concentration moyennant certaines conditions. Elle permet la mesure de la concentration d'une espèce donnée dans une solution pure, ou le dosage des concentrations des différentes espèces présentes dans une solution complexe. Le coefficient d'extinction molaire d'une molécule dépend de la longueur d'onde considérée ; la longueur d'onde choisie pour effectuer la mesure est celle pour laquelle le coefficient est le plus élevé, ainsi la sensibilité de la méthode est maximale. La facilité et la rapidité d'utilisation sont les avantages de cette méthode. Un spectrophotomètre UV (**Figure II.4**) est constitué des parties suivantes [18] :

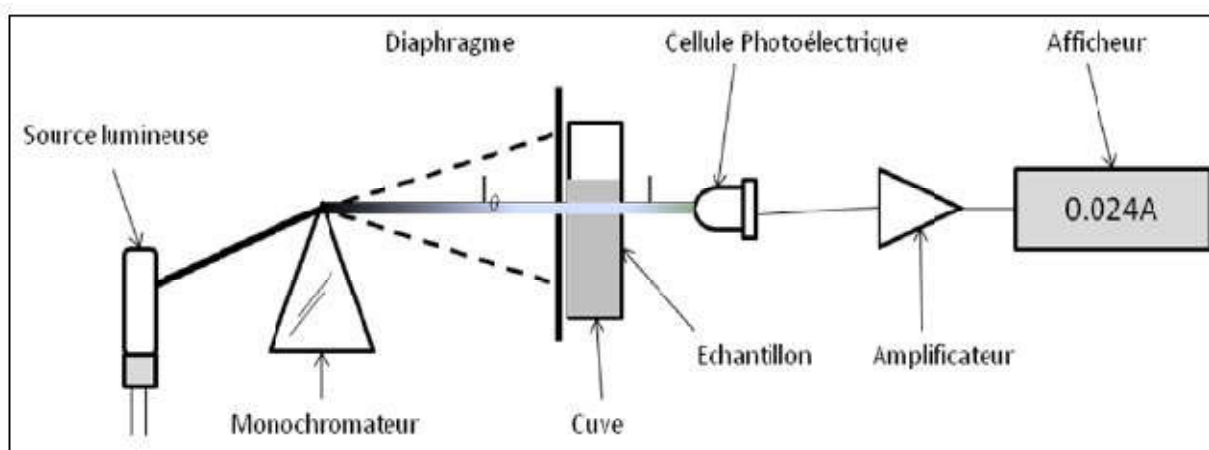


Figure.II.4 : Schéma d'un spectrophotomètre UV-visible [18].

- **La source lumineuse** : constituée soit par une lampe à décharge au deutérium utilisée dans le domaine de longueurs d'onde inférieures à 350 nm ; ou par une lampe à filament de tungstène pour la partie visible de spectre.
- **Le monochromateur** : constitué par un prisme, un réseau ou un filtre coloré. Le rôle du monochromateur est d'isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure. Il est composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée et d'une fente de sortie.

- **La cuve** : peut contenir l'échantillon ou la référence. Elle doit être transparente aux radiations étudiées. Dans le domaine de l'UV, les cuves sont en quartz, elles ne peuvent être ni en verre ni en plastique.
- **Le détecteur** : est composé par une photodiode (semi-conductrice), une barrette de diodes ou un photomultiplicateur

II.4.2.3. Calcul des quantités adsorbées

La lumière arrivant sur un échantillon peut être transmise, réfractée, réfléchi, diffusée ou absorbée. La loi de Beer-Lambert (**relation II.h**), qui ne concerne que la fraction absorbée, n'est vérifiée que dans les conditions suivantes :

- la lumière utilisée doit être monochromatique ;
- les concentrations doivent être faibles ;
- la solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène ;
- le soluté lui même ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques.

Expérimentalement, nous établirons une droite d'étalonnage $A = f(C)$ (**Figure.II.5**) à partir des solutions de concentrations connues du composé à doser.

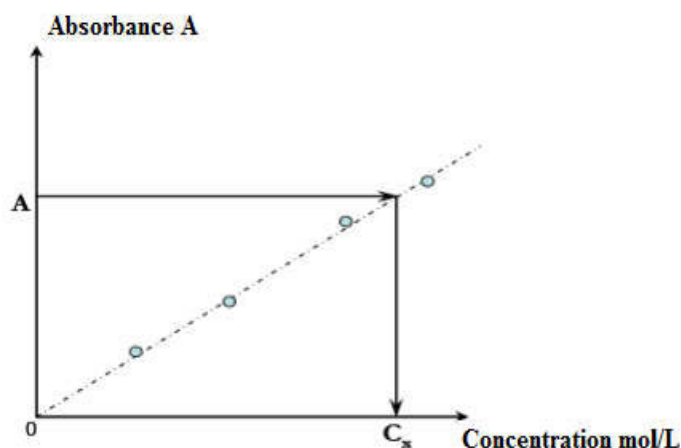


Figure.II.5 : Droite d'étalonnage en spectrophotométrie UV/Visible.

Le domaine de linéarité est généralement compris entre $A = 0$ et $A = 1,8$. Une valeur maximale de 1,8 correspond à une intensité lumineuse transmise de 3%. À partir de cette valeur nous considérons que le détecteur reçoit une intensité lumineuse trop faible et perd ainsi en sensibilité. Ce choix sera par la suite vérifié de façon à obtenir des coefficients de corrélation $R^2 = 0,99$ au minimum. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité défini, les solutions seront encore diluées [18].

II.5. CONCLUSION

Ce chapitre englobe les méthodes de préparation des catalyseurs ainsi que les différentes techniques des caractérisations utilisées pour déterminer leurs propriétés physicochimiques texturales et structurales, ainsi que la description du montage expérimental. Notre étude a pour objectif de : synthétiser des catalyseurs à base de phosphates de titane et d'appliquer ces matériaux à l'efficacité de deux phénomènes de dépollution : l'adsorption et la photocatalyse hétérogène dans le traitement d'une eau polluée.

Références bibliographiques

- [1] D.J. Jones, G. Aptel, M. brandhorst, M. Jacquin, J. Josénez-Jiménez, A. Josénez-Lopez, P. Maireles-Torres, I. Piwonski, E.Rodriguez-Castellon, J.Zajac, and J. Rozière, "High surface area mesoporous titanium phosphate: synthesis and surface acidity determination," *J. Mater. Chem.*, vol. 10, no. 8, pp. 1957–1963, 2000.
- [2] A. Jalal SAMED, D. ZHANG, S. HINOKUMA, and M. MACHIDA, "Synthesis of ZrP2O7 by hydrothermal reaction and post-calcination," *Chem. Mater.*, vol. 10, no. 1, pp. 17–18, 1998.
- [3] F. N. B. F. Powell C and N. Quirke, "Colloids Surf," vol. 206, no. 1–3, p. 241, 2002.
- [4] D. Hleis, M. Labaki, H. Laversin, D. Courcot, and A. Aboukais, "Colloids Surf," no. A330, p. 193, 2008.
- [5] D. M. Modibo, "Combustion catalytique de composés organiques volatils (COV) sur catalyseurs à base de zéolithes structurellement modifiées," rapport de stage, Université de Poitiers, 2012.
- [6] S. Brunauer, P.H. Emmett, and E.Teller, "Adsorption of Gases in Multi molecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, no. 60, pp. 309–319, 1938.
- [7] E.P. Barrett, L.G. Joyner, and P.P. Halenda, "the Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances I. Computations from Nitrogen Isotherms," *J. Am. Chem. Soc.*, no. 73, pp. 373–380, 1951.
- [8] B.D. Cullity, "Elements of X-ray Diffractions, Addison-Wesley." New York, 1956.
- [9] T. Fateh, "Etude expérimentale et nuerique de la cinetique de decomposition thermique de contreplaques en bois," Thèse de docteur,l'école nationale supérieure de mécanique et d'aérotechnique, 2011.
- [10] N. Belaidi, "Préparation de la Bentonite de Maghnia Intercalée au titane et/ou

- vanadium. Application à la réaction d'oxydation du cyclohexane," Thèse de Magister, L'université abou bekr belkaid – tlemcen, 2010.
- [11] I.C. Marcu, "Déshydrogénation oxydante du n-butane sur des catalyseurs à base de pyrophosphates métalliques," These de doctorates, L'Université Claude bernard – LYON 1, 2002.
- [12] S. Chergui, Bouafia, and R.Alloune, "Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées : Principe et applications," *Rev. des Energies Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen*, pp. 163 – 170, 2007.
- [13] N. Barak, "étude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micropolluants sur les phosphates naturelles et le charbon actif," Universte ibn zohr d'Agadir, 2004.
- [14] D. D. E. Genie and D. E. S. Procèdes, "Thème Réalisation d ' un prototype expérimental d ' un réacteur photocatalytique pour une éventuelle utilisation dans les procédés de dépollution," 2011.

Chapitre III :

Résultats et discussions

Dans ce chapitre, la méthode de préparation élaborée et les résultats des techniques de caractérisation, ainsi que ceux des réactions catalytiques de la dépollution d'une eau polluée par deux colorants types seront discutés.

III.1. Préparation des catalyseurs TiPO

Pour la synthèse par la méthode sol-gel, des catalyseurs TiPO, nous avons utilisé le montage décrit dans la **Figure III.1**. Et suivant les étapes, citées dans l'organigramme de la **Figure III.2**. Le protocole de la calcination est détaillé dans la **Figure III.3**. Les réactifs utilisés, leurs puretés et leurs marques sont résumés dans le **Tableau III.1**.

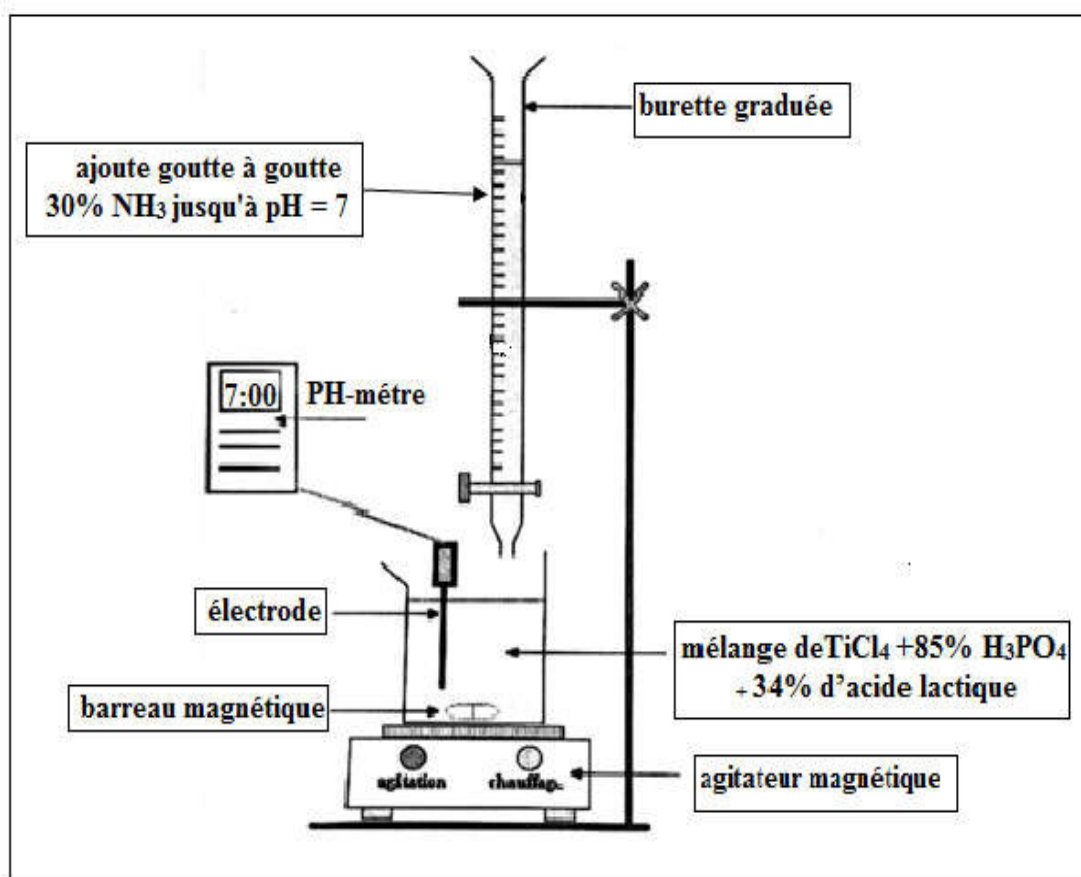


Figure III.1. Schéma du montage utilisé dans la synthèse des phosphates de titanes étudié.

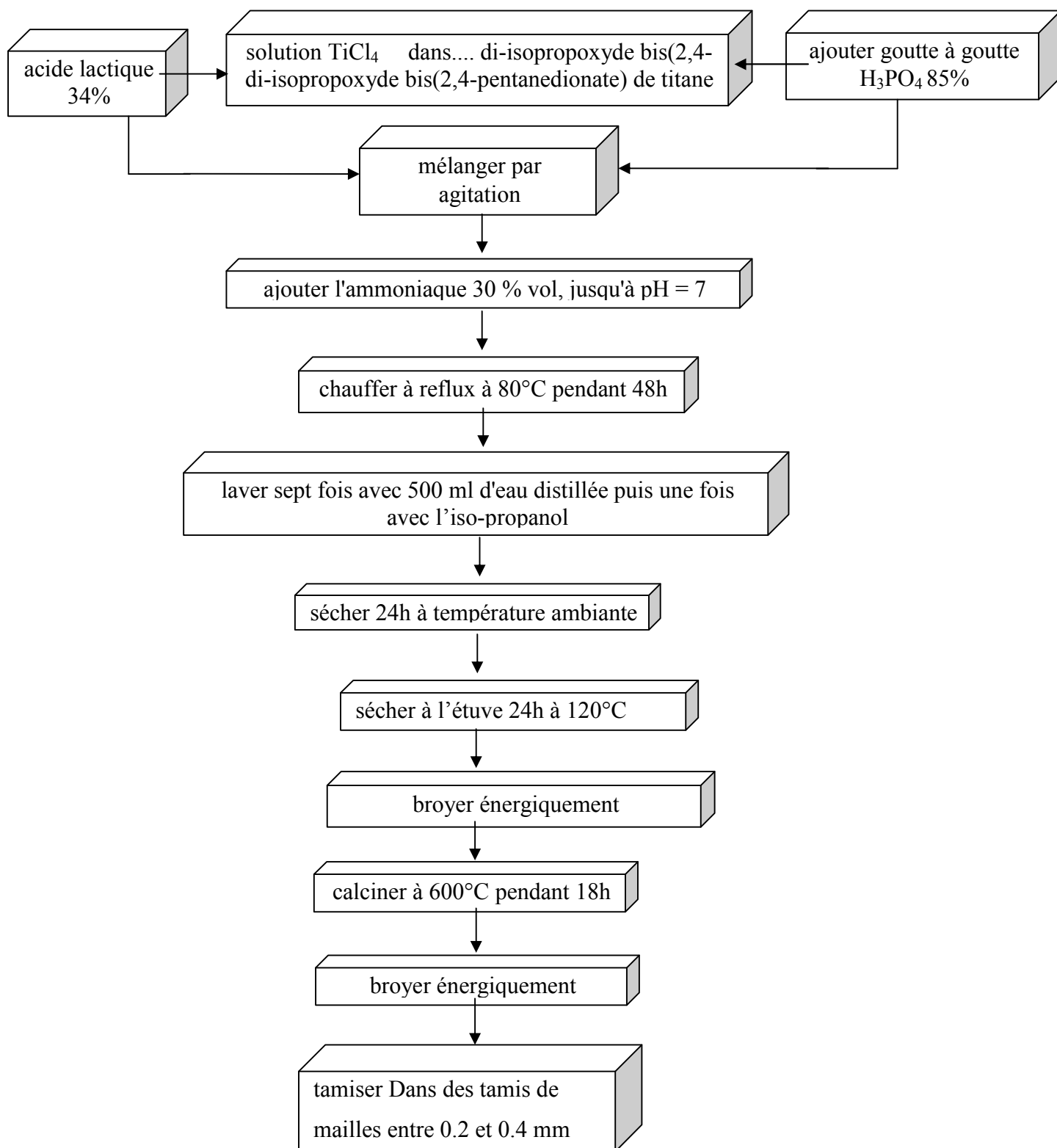
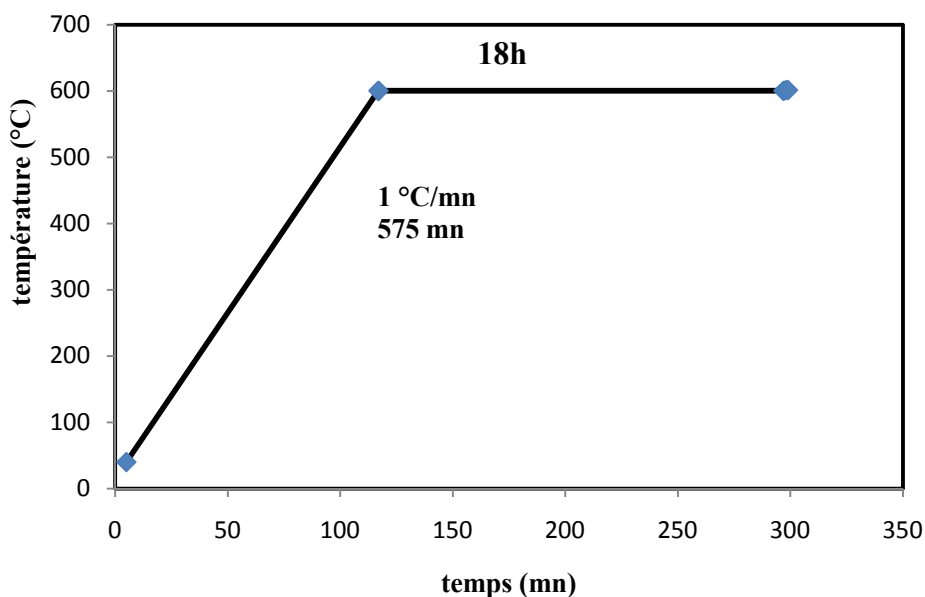


Figure III.2. Les étapes de la préparation des catalyseurs à base phosphate de titane.

Tableau III.1. Les puretés et marques des réactifs utilisés.

Produit et pureté	marque et désignation
acide lactique 34%	solution « Fisher Chemical »
TiCl ₄ 99%	solution « Merck »
di-isopropoxyde bis(2,4-pentanedionate) de titane 75%	« Alfa Aesar »
H ₃ PO ₄ 85%	solution « Sigma-Aldrich »
l'ammoniaque NH ₃ 30 % vol	solution « Merck »
l'iso-propanol 99.5%	solution « Sigma-Aldrich »
eau distillée au laboratoire	/

Le traitement thermique ou calcination suit le protocole décrit dans la **Figure III.3**. La rampe de température présentée, s'effectue dans un four à moufle ventilé de marque Nabertherm. Une quantité de 2.5 g de précurseurs donne entre 0.9 g et 0.05 g de catalyseurs calcinés, selon le catalyseur. Ceci montre à quel point le rendement de synthèse de la méthode utilisée est très faible.

**Figure III.3.** Traitement thermiques des catalyseurs phosphates de titane TiPO.

III.2. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs TiPO

III.2.1. Analyse élémentaire par spectrométrie à torche plasma à couplage inductif (ICP)

Les rapports molaires P/Ti sont déterminées par ICP-AES et indiquées pour un seul échantillon le TiPO-2. La composition molaire de ce dernier montre que le rapport expérimental ($P/Ti = 1,97$) est très proches du théoriques ($P/Ti = 2$). Ce résultat est très bien confirmé par l'analyse DRX qui montre une seule et unique phase phosphate de titane et confirme l'absence de la phase rutil TiO_2 dans ce catalyseur. Nous n'avons malheureusement pas pu effectuer cette analyse pour les autres échantillons.

III.2.2. Mesure de surface spécifique et porosité

Les surfaces spécifiques des catalyseurs TiPO étudiés, sont mesurées en utilisant la méthode BET. Les volumes des micro et mésopores, ainsi que les diamètres moyens des pores, sont déterminés par la méthode BHJ. Les résultats sont présentés dans le **Tableau III.2**. Les courbes des isothermes d'adsorption/désorption de N_2 sont représentées sur la **Figure III.4**. Selon leurs formes ces isothermes d'adsorption sont classées type IV par IUPAC. Une boucle d'hystérésis est observée. Les résultats obtenus correspondent bien à la littérature [1-4].

Tableau.III.2. Propriétés superficielles des catalyseurs Ti-P-O

échantillon	surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Volume poreux ($10cm^3/g$)	volume des micropores ($10^{-4} cm^3/g$)	volume des mésopores ($10^{-4} cm^3/g$)	diamètre moyen des pores (Å)
1	5.02	239.04	7.12	231.92	153.56
2	6.05	279.64	7.34	272.3	132.03
3	3.76	166.76	7.30	259.46	162.08
4	1.71	81.90	1.88	80.02	193.48
5	2.77	212.24	9.7	202.54	238.53

Nous observons que les surfaces spécifiques des catalyseurs TiPO sont relativement faibles, et varient entre 1.71 et 6.05 $m^2.g^{-1}$ (**Tableau II.2**). Ces résultats sont conformes à ceux de la littérature [5]. La surface spécifique du solide préparé avec le rapport molaire égal 1,5 est très faible (1.71 $m^2.g^{-1}$) par rapport à l'ensemble. La même constatation est faite pour toutes les propriétés superficielles de ce même échantillon. Nous pouvons conclure que cette composition molaire est critique, ou que la mesure expérimentale de surface spécifique et de porosité n'est peut être pas dans les meilleures conditions pour cet échantillon.

Nous observons une visible corrélation entre les surfaces spécifiques et le volume des pores. **Figure III.5.a et b**. Il est clair qu'ils vont dans le même sens. La surface augmente lorsque le volume poreux augmente. Néanmoins, une sensible relation apparente entre ces deux propriétés et le rapport molaire P/Ti des catalyseurs, est observée. Effectivement une très faible diminution de la surface spécifique et du volume poreux est notée en fonction P/Ti (**Figure.III.5**). Par contre, une très faible augmentation du volume microporeux est observée en fonction de l'augmentation du rapport massique P/Ti. (**Figure III.5.a**). Le phénomène est inversé et apparent, concernant le volume mésoporeux. En effet, nous constatons que lorsque le rapport P/Ti augmente, le volume des mésopores diminue. Une corrélation bien exprimée par les droites moyennes sur la **Figure III.5.c) et d)**. Il convient donc de s'attendre à une diminution du diamètre moyen des pores en fonction du rapport P/Ti, ce qui n'est portant pas le cas **Figure III.5.e** ; ceci est peut être expliqué par le fait que les cavités macroporeuses, ont aussi été prises en compte lors du calcul du diamètre moyen des pores. Ce dernier varie entre 153.56 et 238.53 Å. Ainsi, les matériaux étudiés sont considérés comme étant des catalyseurs mésoporeux. Des solides du même types sont cités dans la bibliographie par Zhincong [4] et Marcu [6].

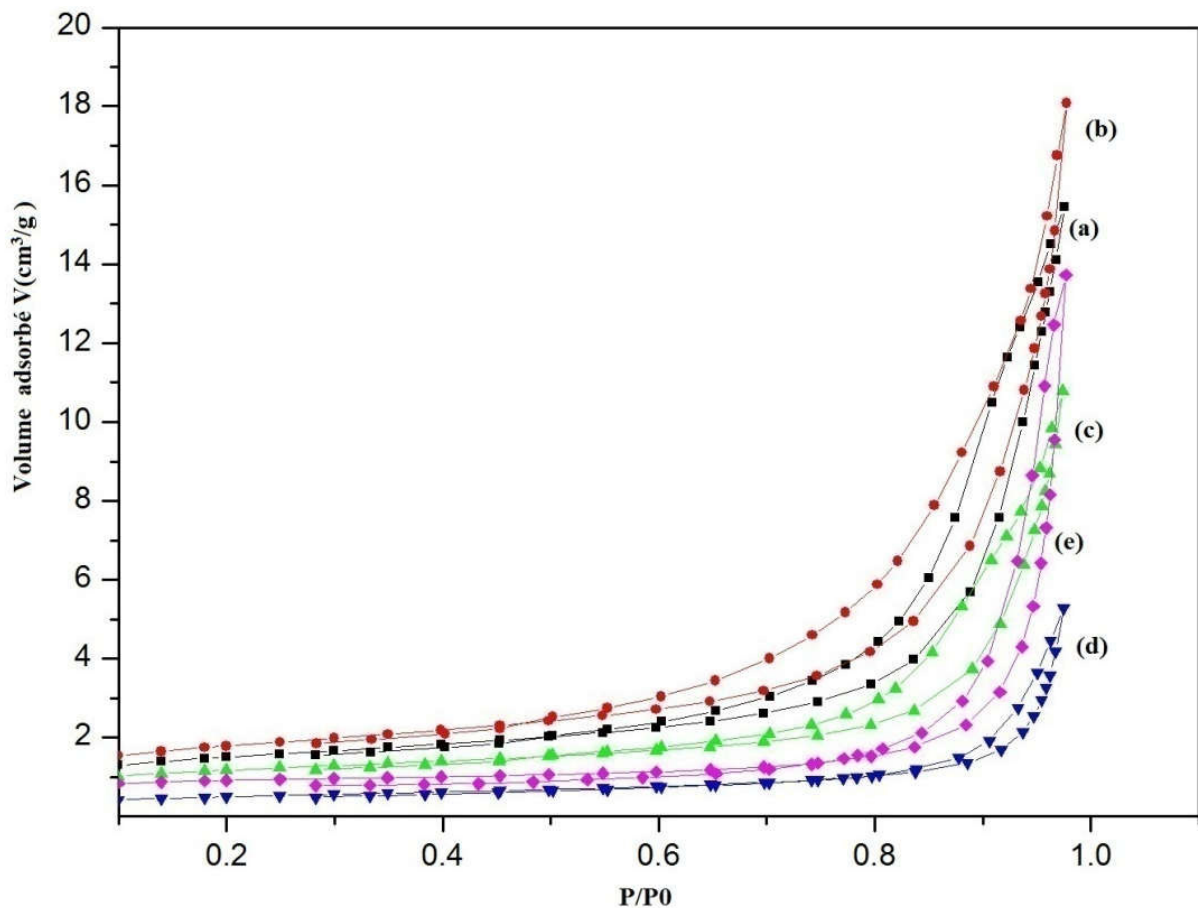


Figure III.4. Isothermes d'adsorption d'azote à -196°C des catalyseurs TiPO

a) TiP1, b) TiP2, c) TiP3, d) TiP4, e) TiP5

III.2.3. Diffraction des rayons X

Sur la **Figure III.6.** sont présentés les diffractogrammes des rayons-X des catalyseurs préparés avec les rapports molaires P/Ti allant de 0.5 à 2. Les échantillons synthétisés sont parfaitement cristallisés. Les phases sont identifiées par le logiciel X'pert.High.Score. A partir des diffractogrammes, les tailles moyennes des cristallites sont calculées en utilisant la loi de Debye-Scherrer. Le paramètre de maille a (Å) est calculé à partir des indices de Miller. Les phases identifiées, les tailles moyennes des cristallites et les paramètres de la maille sont indiqués dans le **Tableau II.3.**

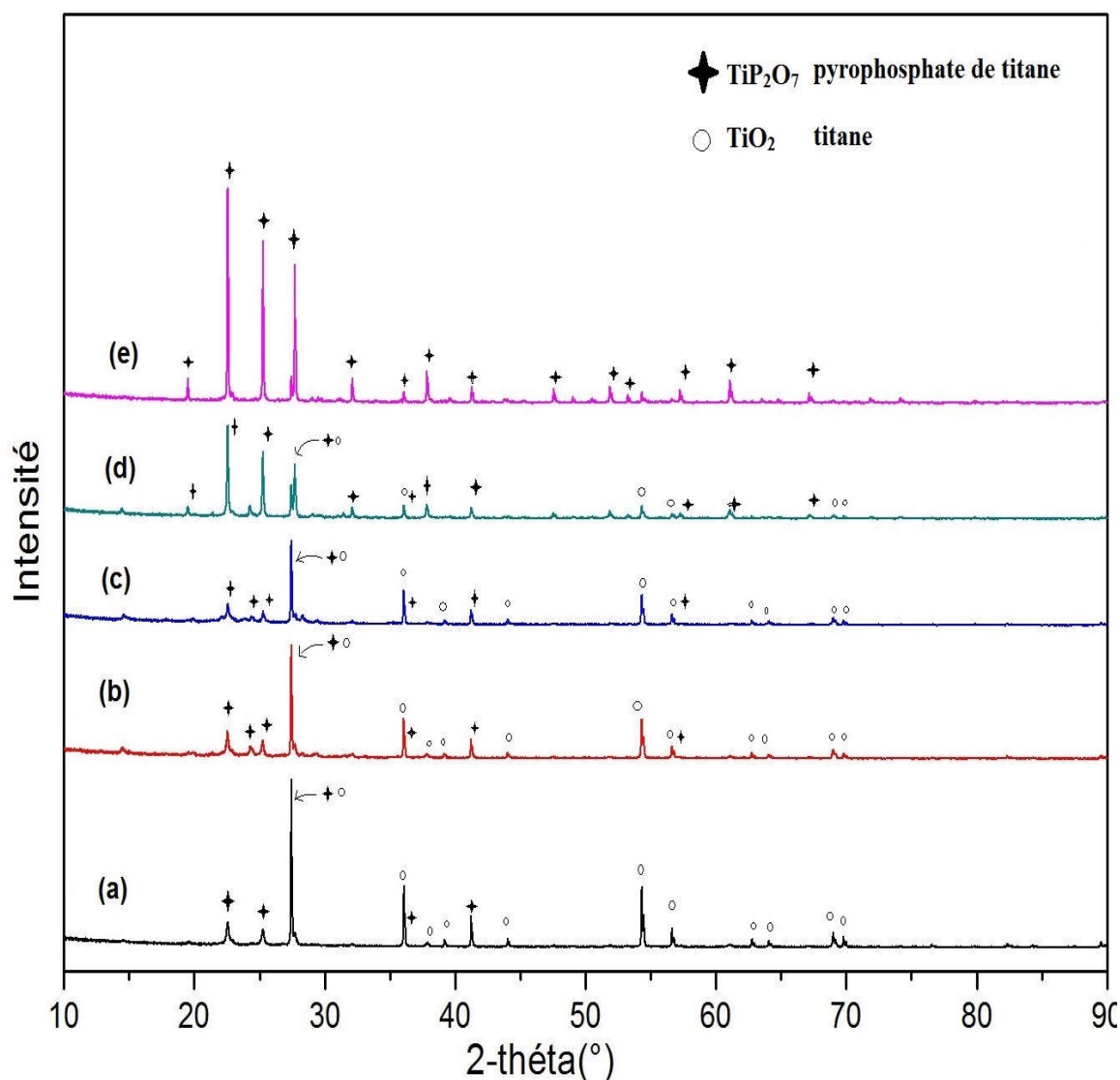


Figure III.6. Diffractogramme des rayons-X des catalyseurs TiPO

a) TiP1, b) TiP2, c) TiP3, d) TiP4, e) TiP5

D'après la **Figure III.6**, les solides présentent un mélange des deux phases d'oxydes mixtes : le dioxyde de titane (JCPDS 01-076-0649) et le phosphate de titane (JCPDS 038-1468) dans des proportions différentes. Seuls les échantillons TiPO-0 et TiPO-2 présente une seule et unique phase : soient le dioxyde de titane pur et le phosphate de titane pur respectivement. Tous les autres systèmes correspondent à un mélange de deux phases, TiP_2O_7 et TiO_2 . A mesure que le rapport P/Ti tend vers deux, les raies correspondant à la phase phosphate de titane s'intensifient ; tandis que celles correspondant à la phase TiO_2 diminuent en intensité jusqu'à leur totale disparition, quand le rapport P/Ti est égale à deux. Et inversement lorsque le rapport P/Ti tend vers zéro les raies correspondant à la phase d'oxyde de titane s'intensifient et celles correspondant à la phase phosphate de titane s'estompent, jusqu'à leur totale disparition quand le rapport P/Ti est égale à zéro. En résumé quand le rapport molaire P/Ti augmente la phase de phosphate de titane augmente et la phase oxydes de titane diminue. La taille des cristallites de la phase phosphate de titane augmente sensiblement avec ce rapport.

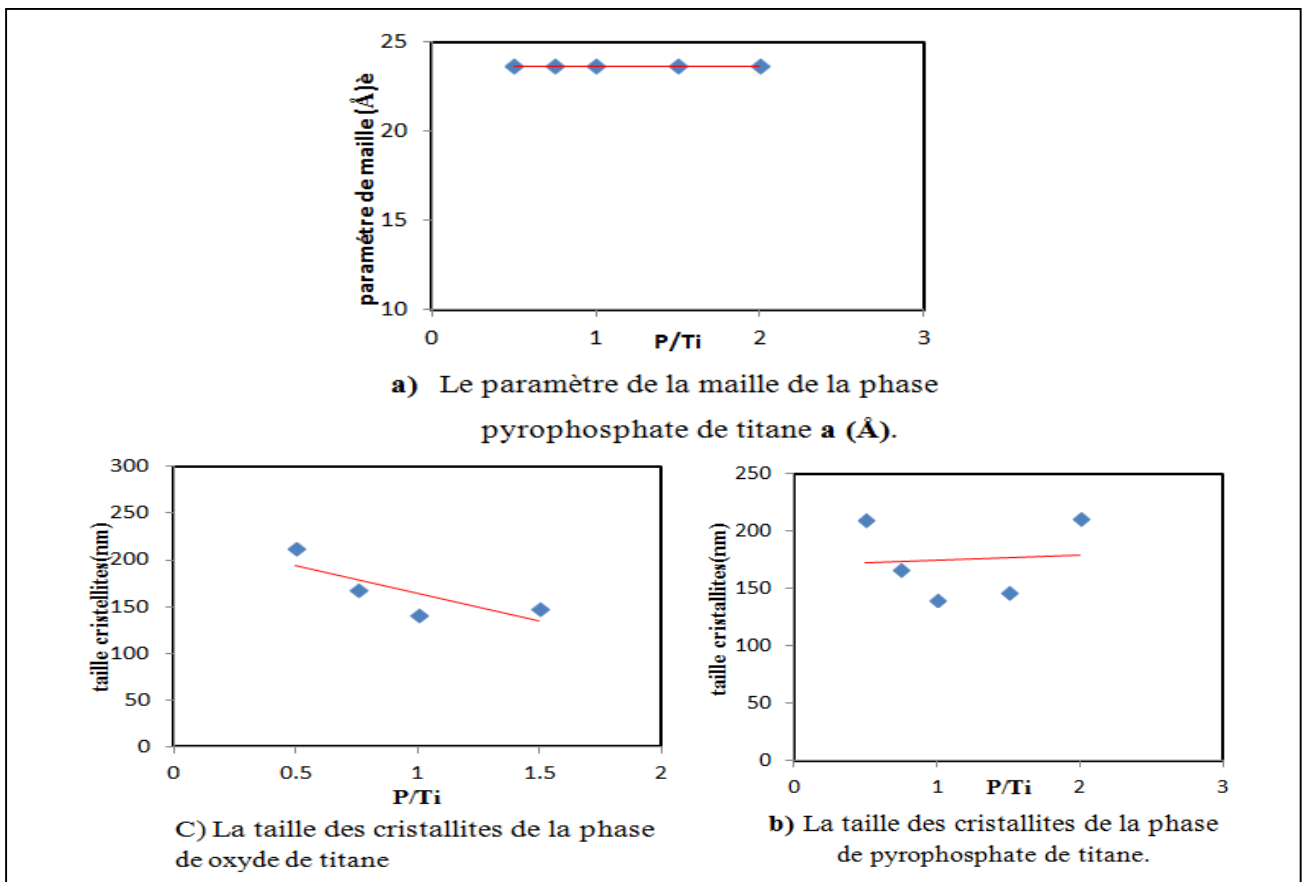


Figure III.7. Les propriétés structurales et cristallographiques des catalyseurs TiPO en fonction du rapport molaire P/Ti.

La **Figure III.7.** montre que le paramètre de maille a reste pratiquement constant en fonction du rapport P/Ti, mais la taille des cristallites de la phase oxyde de titane diminue, celle

III.2.4. Analyse thermique ATG/ATD

L'analyse thermique et gravimétrique (ATD/ATG) du catalyseur TiPO-2.5 est présentée sur la **Figure III.8.** La courbe TG présente trois étapes de perte de masse. Dans la première étape nous observons une perte d'environ 20% en masse entre 100°C et 250°C, peut être attribuée à la perte d'eau physisorbée par vaporisation. Cette perte est accompagnée d'un premier pic endothermique (ATD) à environ 150°C [4]. La deuxième perte d'environ 5% de masse, entre 250 et 400°C, accompagnée d'un signal exothermique à environ 350°C en ATD, peut être attribuée à la perte des molécules de chlorure ou révélant la perte des matériaux organique CO₂ ou CO ; suite à la formation de la phase phosphate de titane. Une troisième perte de masse d'environ 10% entre 400°C et 600°C, explique la perte d'eau de la structure interne, et la formation de la phase phosphate ; en conséquence d'une condensation de deux molécules de phosphate de titane part la perte d'une molécule d'eau. Ces résultats coïncident avec ceux de la littérature [7–9].

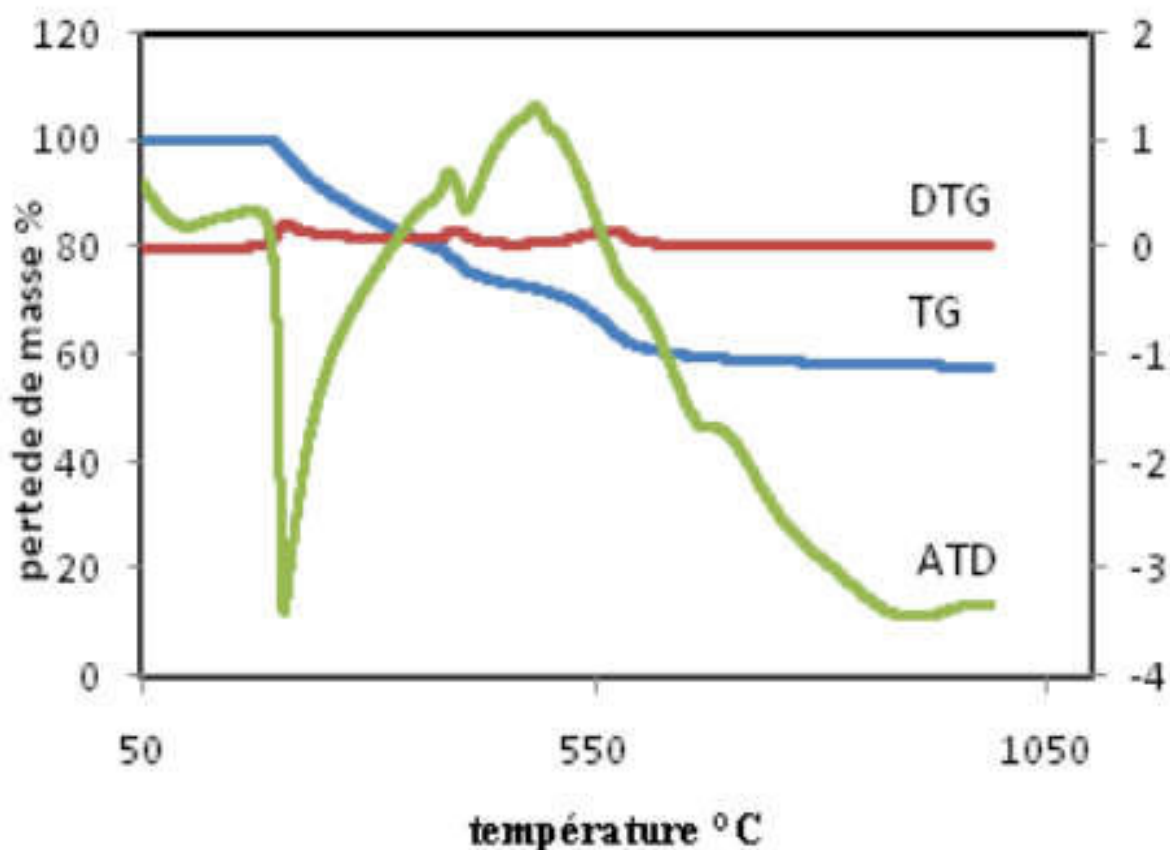


Figure III.8. Analyse thermique différentielle (ATD) et gravimétrique (ATG) du catalyseur TiPO-6

III.2.5. Spectroscopie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est l'une des spectroscopies les plus utilisées en catalyse. Son application la plus usuelle en catalyse consiste en la détermination et l'identification des liaisons chimiques de la structure du catalyseur. Elle sert aussi à la détermination des espèces adsorbées et l'étude de la chimisorption des espèces à la surface du catalyseur.

Pour expliquer les propriétés et réactivités des surfaces. L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (ALPHA)-FTIR. Les principales bandes dues aux vibrations de la structure des catalyseurs sont observées entre 200 et 1400 cm^{-1} [9].

Les spectres FTIR des catalyseurs sont présentés sur la **Fig.III.9**. Nous observons les deux raies caractéristiques de vibrations des liaisons O-P-O à 623 et 563 cm^{-1} . Ces dernières sont propres à la déformation des groupements PO_2 et PO_3 respectivement. Cependant, les bandes observés dans les régions 937 et 730 cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation symétrique et asymétrique de la liaison P-O-P dans le groupement PO_3 terminal de l'anion phosphate.

Une large bande est observée entre 1000 et 1200 cm^{-1} . Elle est caractéristique des vibrations des liaisons P-O. L'attribution d'une bande à la vibration de la liaison Ti-O dans la phase phosphate de titane et celle d'oxyde de titane, sera plus délicate. Il semble très probable que cette vibration se situe dans les domaines d'absorptions vers 410 cm^{-1} . Ceci est confirmé par le fait que le spectre du TiO_2 révèle un groupe de bande vers 440 et 650 cm^{-1} [9].

L'allure même de cette bande, dans les spectres des différents échantillons TiPO, riche en phase phosphate de titane, conforte cette hypothèse. Une corrélation entre les rapports molaires P/Ti et Les bandes d'absorption caractéristiques des deux phases est observée. Lorsque le rapport P/Ti augment, les bandes d'absorption dans les régions 937 et 730 cm^{-1} augmente aussi. La même constatation est faite pour les bandes vers 440 et 650 cm^{-1} .

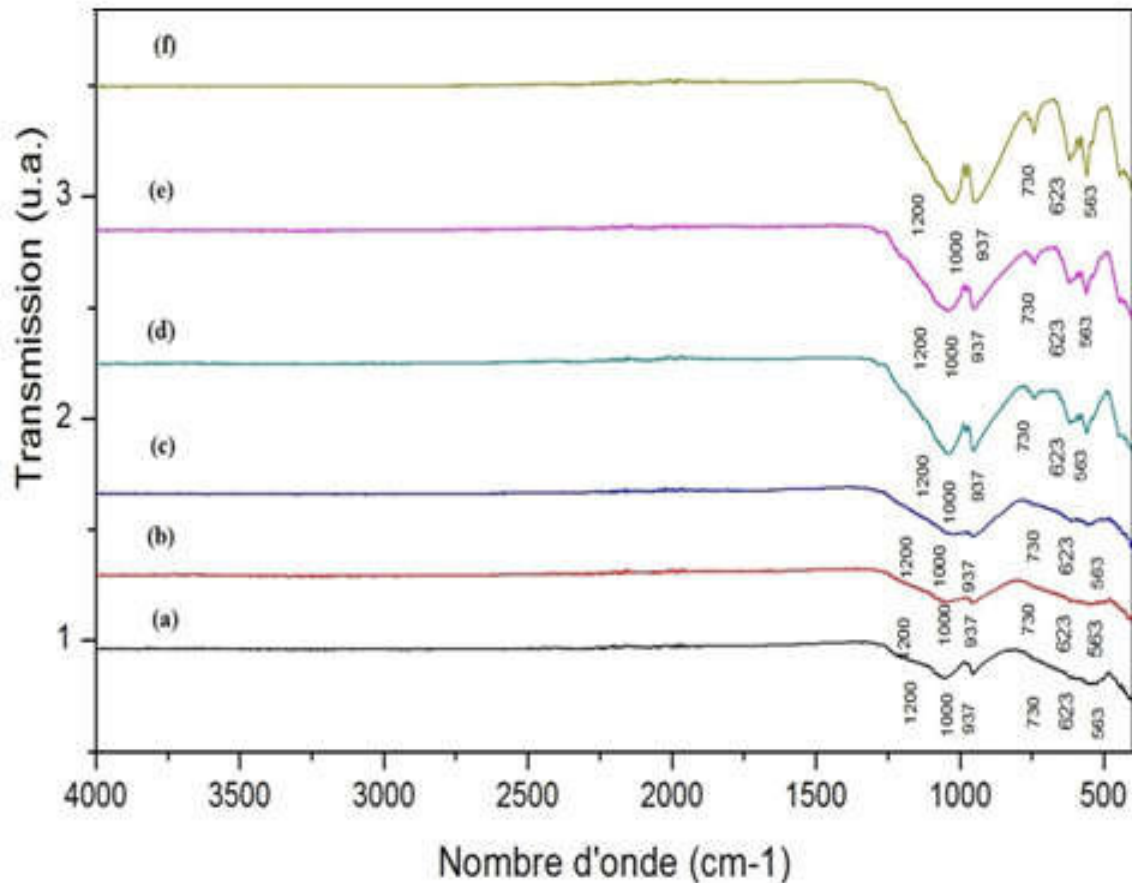


Fig. III.9 : Spectre FTIR des catalyseurs TiPO.

a) TiP1, b) TiP2, c)TiP3, d) TiP4, e) TiP5, f) TiP6

III.2.6. Analyse par spectroscopie UV-solide et détermination du gap

L'analyse UV-visible des catalyseurs TiPO préparés pour déterminer le gap d'adsorption des solides est effectuée. Les spectres d'absorption UV-visible des catalyseurs TiPO sont représentés sur la **Figure III.10**. Tous les échantillons sont photoactifs, et présentent une activité apparente entre 250 et 340 nm dans le domaine de l'UV seulement. Car il n'y a aucune activité dans la partie du domaine du visible 400-800 nm. D'après les spectres d'absorption la largeur du gap d'adsorption est d'environ 90 nm, et de 13.79 eV d'énergie de gap. Ces résultats seront bien confirmés ultérieurement. Dans la partie des tests photocatalytiques de la décomposition d'orange méthylène.

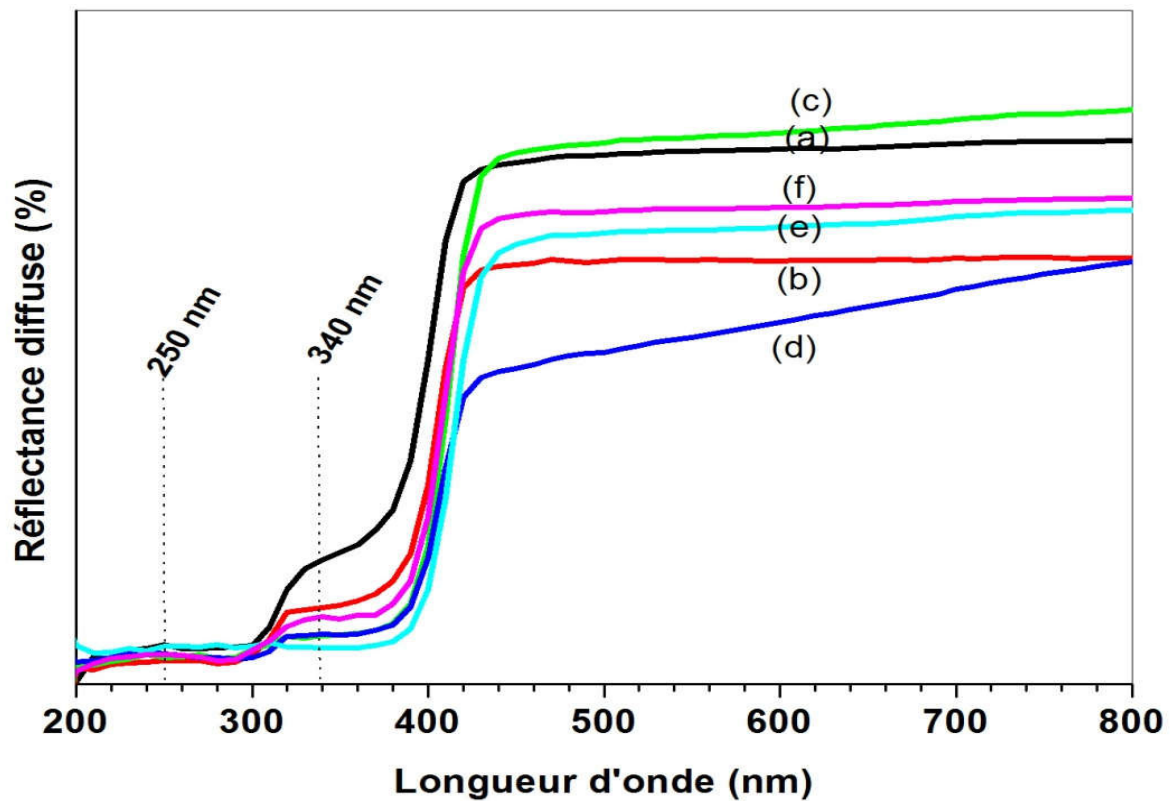


Figure III.10. Spectre d'absorption UV-visible de catalyseur,
a) TiP1, b) TiP2 c) TiP3, d) TiP4, e) TiP5, f) TiP6

III.2.7. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'échantillon TiPO-1 est examiné par microscopie électronique à balayage. Les images obtenues sont présentées sur la **Figure III.11**.

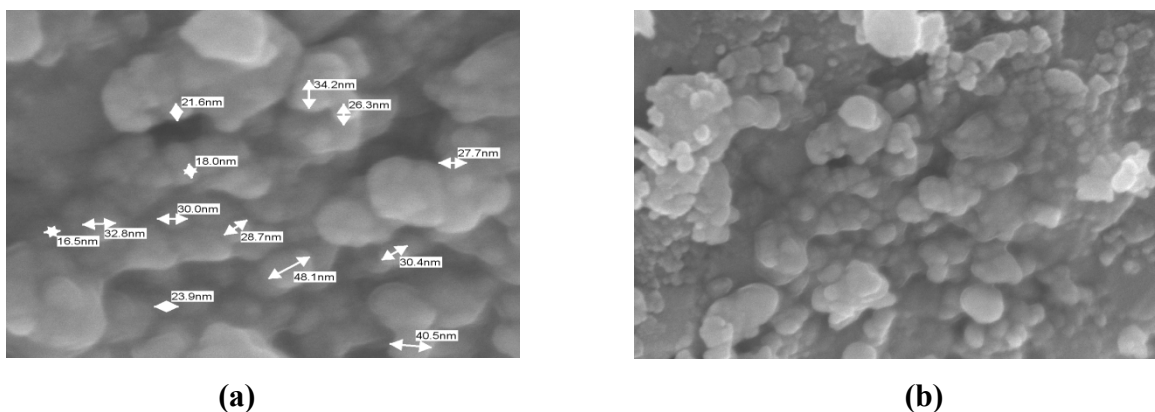


Figure III.11. Micrographie électronique à balayage de l'échantillon TiPO-1.

a) agrandissement x 200,000, b) agrandissement x 100,000

Les images de microscopie électronique à balayage (**Figure III.11**) montrent que les particules du catalyseur TiPO-1 sont nanométriques. La taille des particules est comprise entre 16,5 nm et 49 nm. Les nanoparticules de cet échantillon ne sont pas parfaitement dispersées, et présentent quelques condensations en agrégats. Le visible contraste représente effectivement deux types de particule, ce qui confirme la composition bi-phasique de ce catalyseur. Soient les deux phases TiPO_7 et TiO_2 à des proportions visiblement égales. Ces résultats sont confirmés par la diffraction des rayons X. Le diamètre moyen des particules est environ de l'ordre de 162.2 \AA (**Tableau II.3**). Ces mêmes résultats se rapprochent de ceux de la littérature [12]. Vu le coût très élevé de cette méthode de caractérisation, nous n'avons malheureusement pas pu effectuer cette analyse pour tous les autres échantillons.

III.3. Propriétés catalytiques d'adsorption

Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités de colorant adsorbées depuis leur mise en contact, avec différents catalyseurs TiPO et charbon actif, jusqu'à 17 heures de réaction. Nous avons d'abord fait un balayage UV-VISIBLE pour déterminer les longueurs d'onde maximales d'adsorption de l'orange de méthylène (OM) et du bleu de méthylène (BM). Elles sont déterminées expérimentalement et égales à **546nm et 566nm** respectivement. Ces dernières sont identiques à celles citées en bibliographie [13,14]. Toutes les mesures présentées dans ce travail sont réalisées à ces deux longueurs d'onde selon le polluant étudié.

Dans ce travail, l'adsorption sur les catalyseurs de phosphates de titane, de deux colorants, soient l'orange de méthylène et le bleu de méthylène ; ainsi que l'influence des différents paramètres sont étudiés. Les adsorbants sont utilisés sous forme de fins granules tamisés. Pour une bonne résistance à l'abrasion et à la température.

III.3.1. Étude cinétique d'adsorption de l'orange de méthylène

L'étude cinétique de l'adsorption de colorant à la surface des catalyseurs phosphate de titane est réalisée. Il résulte une interaction, suite à la mise en contact d'une suspension du catalyseur type TiPO avec un colorant. À mesure que le temps s'écoule, la quantité adsorbée augmente. Les cinétiques d'adsorption décrivent les vitesses de réactions qui permettent de déterminer le temps de contact mis pour atteindre un équilibre d'adsorption. C'est une étape importante dans toute étude d'adsorption. Pour cela, nous avons suivi les cinétiques d'adsorption

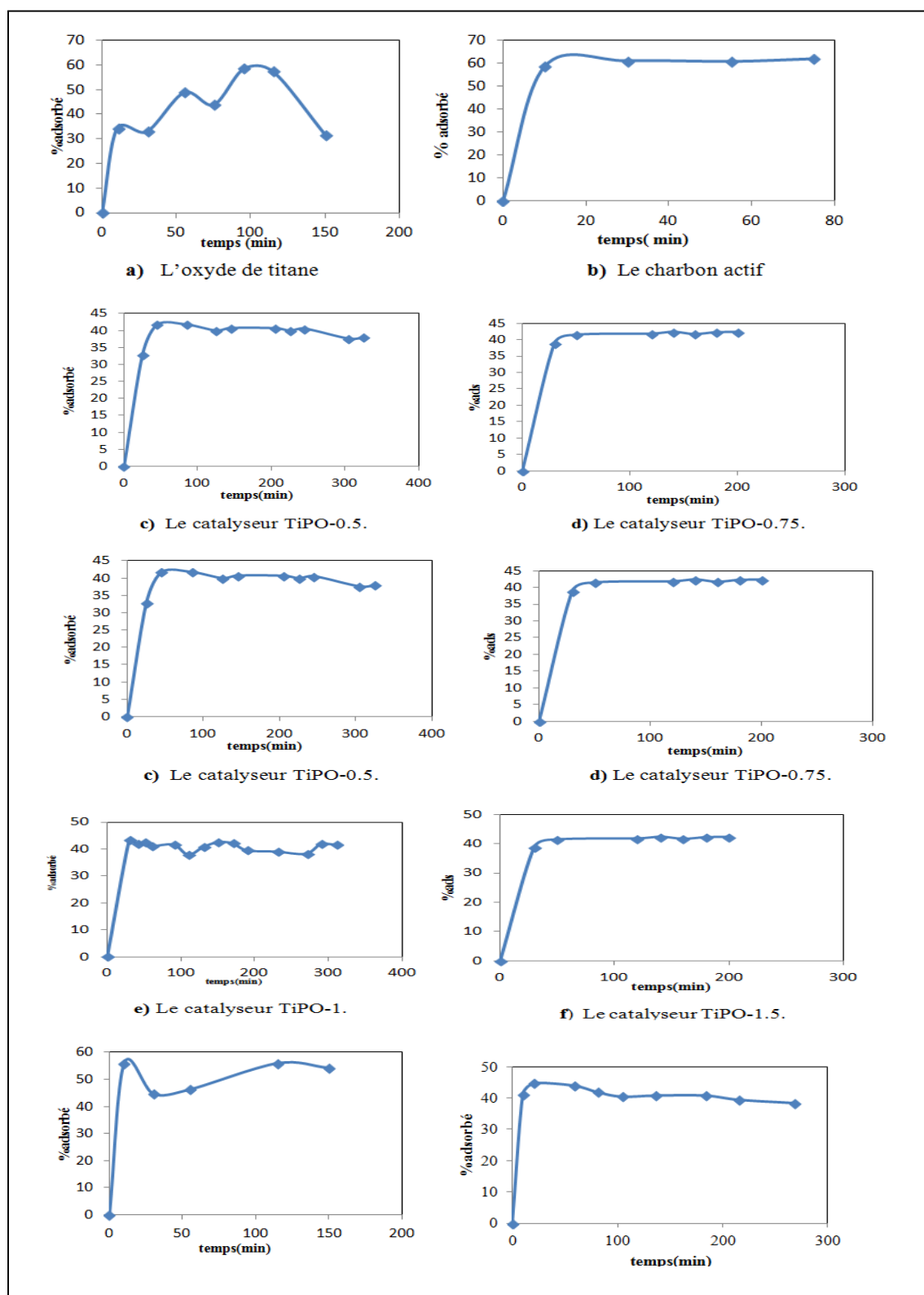


Figure III.12. Cinétique d'adsorption de l'orange de méthylène sur les matériaux étudiés

d'une solution polluée à l'orange de méthylène de concentration initiale 5g/l, avec une masse de 2g des catalyseurs TiPO, et 0.5g de charbon actif, 2g d'oxyde de titane à différents temps de contact allant de 10 à 360 mn. Les prélèvements sont effectués à chaque instant. Et les suspensions sont centrifugées. La concentration résiduelle en colorant dans le surnageant est dosée par spectrophotométrie UV-Visible. Les courbes des cinétiques sont représentées sur les **Figure III.12**. Le spectrophotomètre UV-visible utilisé est de marque OPTIZEN doté du logiciel OPTIZEN.2120. La courbe d'étalonnage, en *annexe*, est réalisée avec des concentrations en soluté variant de 0 à 10g/l. La longueur d'onde maximale est déterminée préalablement.

Tableau III.4 : Temps d'équilibre de l'adsorption sur les solides étudiés

Adsorbant	Temps d'équilibre (min)
TiO ₂	20
TiP1	100
TiP2	100
TiP3	150
TiP4	180
TiP5	200
TiP6	150

Les courbes indiquent que les vitesses des réactions d'adsorption d'orange méthylène sur les phosphates de titane sont plus ou moins rapides en début de la réaction. Le charbon actif et le dioxyde de titane sont considérés comme des catalyseurs de références, dans le but d'évaluer l'efficacité de la dépollution d'une eau polluée par l'orange de méthylène. Nous constatons alors les remarques suivantes :

- La cinétique d'adsorption sur le charbon actif est plus rapide que sur les catalyseurs de phosphate de titane et oxyde de titane.
- La capacité d'adsorption du l'orange méthylène par TiPO-2 est la plus grande par rapport aux autres catalyseurs de phosphates de titane.
- L'augmentation du rapport P/Ti des catalyseurs préparés coïncide avec l'augmentation du pourcentage de la décoloration par adsorption. Ceci s'explique par l'augmentation de la quantité de colorant adsorbée en fonction de la proportion de la phase phosphate plus active en adsorption.

• Les valeurs obtenues de décoloration des solutions d'orange de méthylène par test d'adsorption sur le charbon actif, ne dépassent 60%. On réalité la décoloration sur cet adsorbant observée visuellement arrive a 100 % 30mn. Ce si n'est portant pas enregistré sur le spectrophotomètre de notre laboratoire, pour des raisons que nous pensons d'ordre techniques, de réglage et calibration. Pour cette raison des testes catalytiques ont été effectués au Laboratoire de Biotechnologie Microbienne et Végétale dans le site de BOCAA, d'autres dans le LMCCCO à l'USTHB.

- **L'isotherme d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption (**Figure III.13**) sont réalisées avec une solution de concentration initiale de 5g /l en OM, avec une masse de catalyseur de TiPO-2 égal 2g.

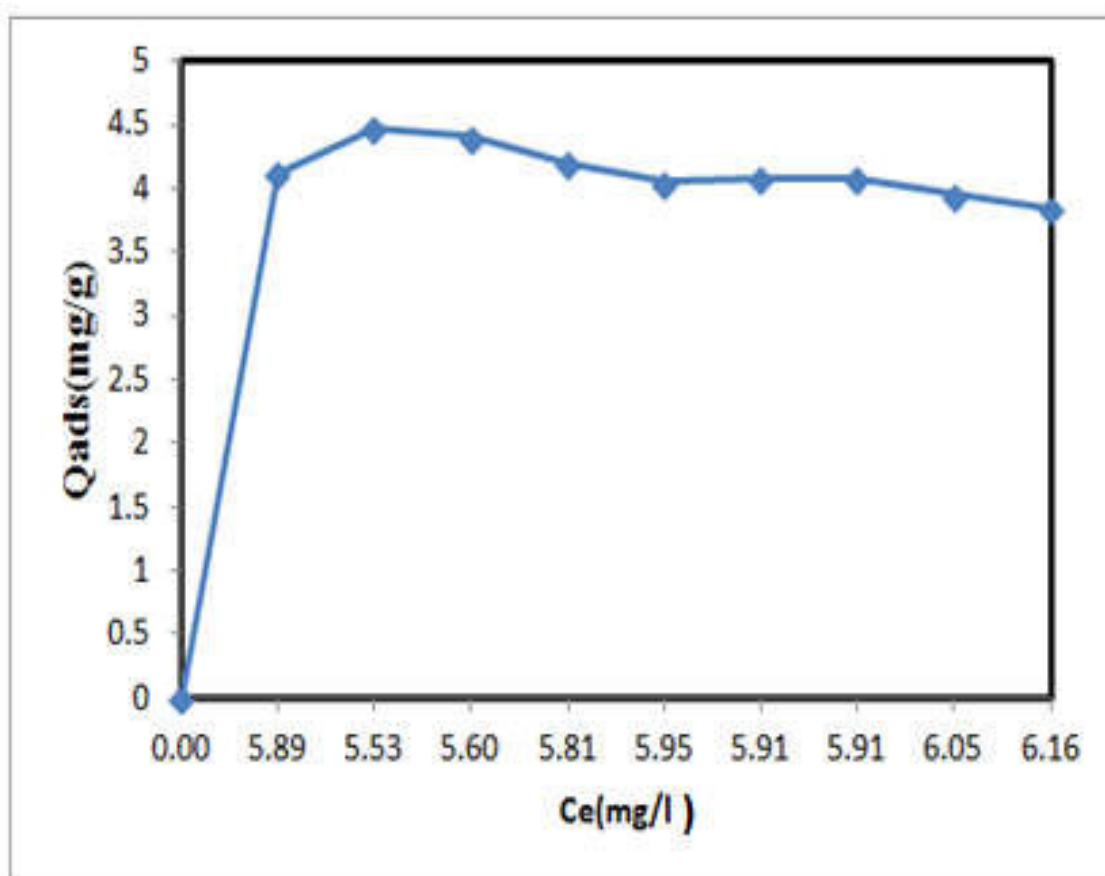


Figure III.13 : Isotherme de l'adsorption de l'OM sur TiPO-2

D'après la classification de Giles et Col [14], l'isotherme d'adsorption de l'orange méthylène sur TiPO-2.5 est du type L (isotherme de Langmuir). Le tracé $t/Q=f(t)$ (**Figure.III.14**) est une droite croissant, ceci s'accorde à dire que la cinétique de l'isotherme d'adsorption du colorant orange de méthylène sur le catalyseur TiPO est une réaction d'ordre globale 2. L'énergie d'activation et la constante de vitesse de la réaction d'adsorption sont calculées pour l'échantillon TiPO-2. Elles sont égales à :

$$K = 27.63 \cdot 10^{+3} \text{ l.g}^{-1}.\text{mn}^{-1}$$

$$q_m = 0.19 \text{ mg.g}^{-1}.$$

III.3.2. Étude cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène

L'étude cinétique de l'adsorption du colorant bleu de méthylène à la surface du catalyseur phosphate de titane TiPO-2 est réalisée. Les cinétiques d'adsorption d'une solution polluée au bleu du méthylène de concentration initiale 5g/l, et une masse du photocatalyseur de 2g est suivit à différents temps de contact allant de 10 à 360 mn. Les prélèvements sont effectués à chaque instant. Les suspensions sont centrifugées et la concentration résiduelle en colorant dans le surnageant est dosée par spectrophotomètre UV-visible. La courbe de la cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène sur le catalyseur TiPO-2, n'est pas très représentative, suite aux problèmes de réglage et calibration du spectrophotomètre UV-visible du laboratoire des masters chimie de la Faculté des Sciences. Ce phénomène est observé par l'ensemble des étudiants travaillant avec ce spectrophotomètre.

III.3.3. Effet de la quantité d'adsorbant

Afin d'étudier l'effet de la masse de catalyseur sur l'adsorption du colorant orange de méthylène, nous avons fixé la concentration du polluant à 5g/l avec des masse des matériaux catalytique variable 1.5 et 1 et 2g. pour le même échantillon de catalyseur TiPO-2. Après agitation et centrifugation des prélèvements des solutions polluées traitées. Les échantillons sont dosés par UV-visible à la longueur d'onde $\lambda = 546 \text{ nm}$. Les résultats sont reportés dans la **Figure III.15**. Nous observons une différence d'efficacité d'adsorption selon la masse du catalyseur. Le pourcentage de la décoloration d'orange méthylène est le plus élevé 55% quand la masse du catalyseur est égal 2g par rapport les autres masses, avec le rendement optimal d'adsorption. Contre 38% et 43% pour des masses de catalyseurs 1.5 et 1 et 2g respectivement.

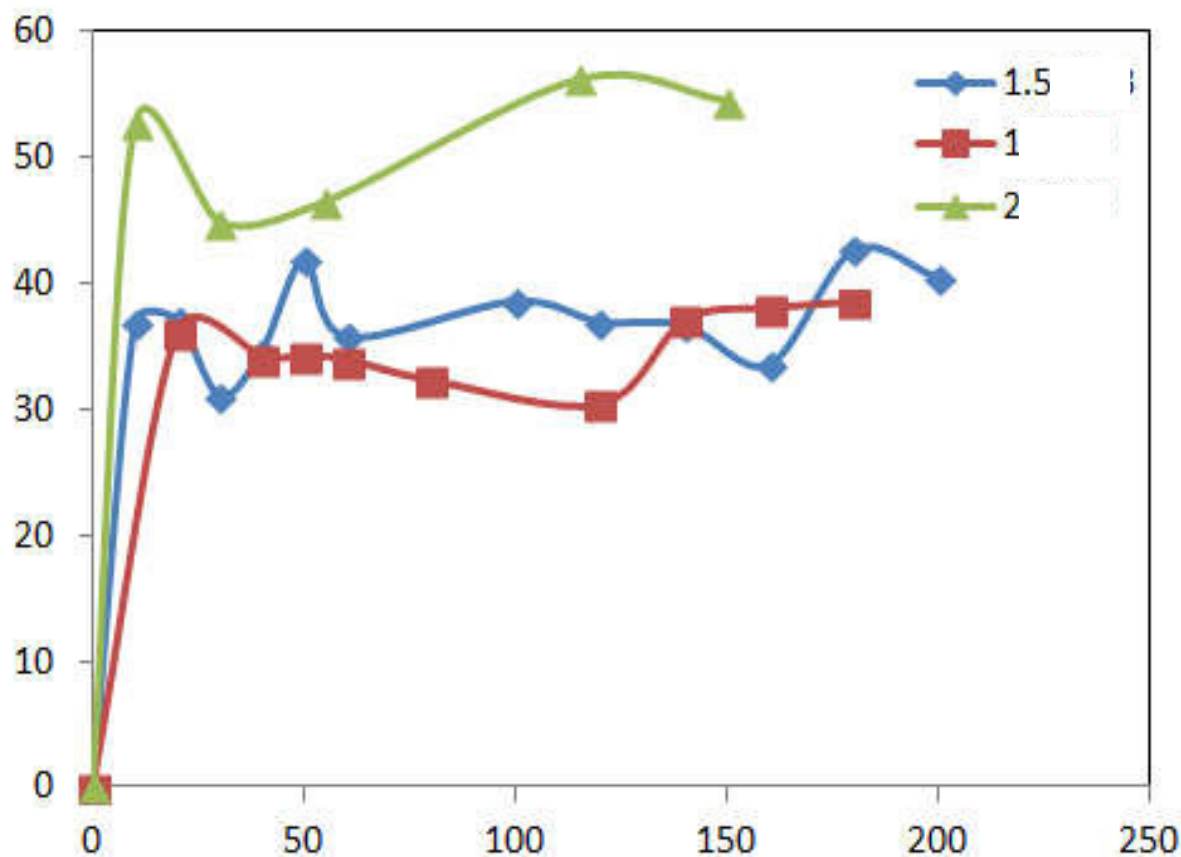


Figure III.15. Effet de la masse de l'adsorbant sur la dépollution d'une solution d'orange de méthylène, $C_0 = 5\text{g/l}$, sur le catalyseur TiPO-2.

III.4. Propriétés photocatalytiques

Les propriétés photocatalytiques des solides préparés en fonction du temps de décoloration sont examinées à température ambiante. L'efficacité photocatalytique est fortement liée aux paramètres structuraux et au tau de cristallinité d'un catalyseur. Dans ce travail les catalyseurs de phosphate de titane ont une bonne structure cristalline, ce fait est vérifié par l'analyse de diffraction des rayons X. Les réacteurs utilisés dans la photodécoloration de l'orange méthylène sont équipés de deux lampes une lampe visible et une lampe UV.

III.4.1. Étude cinétique de la photodégradation de l'OM dans le domaine du visible

Dans cette partie, nous sommes intéressés à l'étude de la dégradation de l'OM par photocatalyse hétérogène dans le domaine du visible. Le test est effectué sur le réacteur élaboré au LMCCCO, dotés d'une lampe à lumière visible. L'étude cinétique de la décoloration de la solution d'orange de méthylène, d'une concentration initiale de 5g/l, et une masse de catalyseurs de 2g est réalisée. Les prélèvements sont effectués de 10 à 360 mn. A chaque instant, les suspensions prélevées sont centrifugées, et la concentration résiduelle en colorant dans le surnageant est dosée par spectrophotomètre UV-visible. Les courbes de l'étude cinétiques de la photodégradation du colorant OM sont représentées sur la **Figure.III.16**.

La dégradation photocatalytique de colorant à la surfaces de catalyseurs phosphates de titane est réalisée et comparée à celle sur le dioxyde de titane, pris comme une référence. Au cours de cette réaction hétérogène de photodépollution d'une solution d'orange de méthylène à la surface des solides préparés, nous avons fais les observations suivantes :

- Le résultat obtenu a partir de l'expérience de la dégradation de l'orange méthylène sur TiO_2 parvient à 43% en 20 mn, visiblement observé, à l'œil nu, la décoloration totale a lieu après 60mn. Ce résultat n'est pas visible dans la courbe de dégradation (**Figure III.16**), à cause du spectrophotomètre qui n'est pas calibré au mieux.
- La cinétique de dégradation photocatalytique de l'OM sur TiO_2 , est plus rapide que celle sur les catalyseurs de phosphate de titane $TiPO$.
- La photodégradation du colorant OM sur les solides $TiPO$ est corrélée à leurs propriétés d'adsorption.
- L'augmentation du rapport P/Ti des catalyseurs $TiPO$ préparés, diminue le pourcentage de la décoloration photocatalytique, ceci est du à la diminution de la proportion de la phase active d'oxyde de titane. Par contre, la diminution du rapport P/Ti, implique l'augmentation de la proportion de la phase TiO_2 dans le catalyseur, ce qui signifie une augmentation du pourcentage de dégradation du polluant.
- La décoloration photocatalytique hétérogène de l'orange méthylène (**Figure III.16**), sur les catalyseurs phosphates de titane préparés : $TiP1$, $TiP2$, $TiP3$, $TiP4$, $TiP5$, $TiP6$, donne des résultats ne dépassant pas les 50% de dégradation. A cause du spectrophotomètre utilisé qui manque peut être de calibration, le même problème est rencontré lors du test d'adsorption, une partie de l'expérience s'est effectuée au LMCCCO, notamment celle sur le réacteur photocatalytique dans le domaine de l'UV.

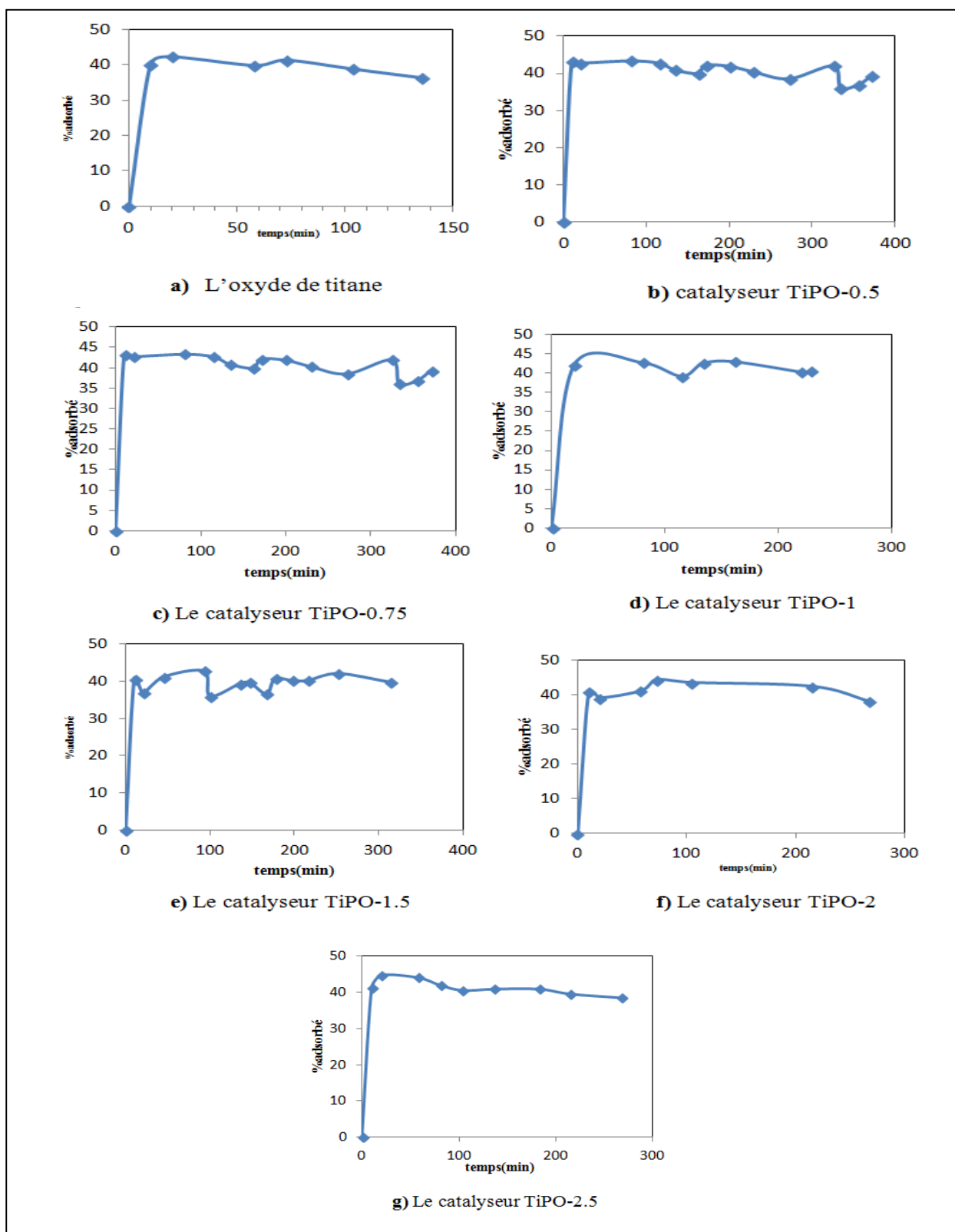


Figure III.16. Cinétique de photo dégradation de l'orange de méthylène sur les matériaux étudiés

III.4.3. Étude cinétique de la photodégradation de l'OM dans le domaine de l'ultraviolet

L'étude de la dégradation de l'OM par photocatalyse hétérogène dans le domaine de l'ultraviolet, est effectuée sur le réacteur commerciale « Aquaticscience.SynergyS25 » du LMCCCO, dotés d'une lampe à lumière ultraviolette. L'étude cinétique de la décoloration de la solution d'orange de méthylène, d'une concentration initiale de 5g/l, et une masse de catalyseurs de 2g est réalisée. Les prélèvements sont effectués de 10 à 360mn. A chaque instant, les suspensions prélevées sont centrifugées, et la concentration résiduelle en colorant dans le surnageant est dosée par spectrophotomètre UV-visible.

III.4.4. Étude cinétique de la photodégradation du BM dans le domaine du visible

Nous avons suivi la cinétique de la photodégradation du Bleu de Méthylène (BM), dans les mêmes conditions du test photocatalytique effectué sur le polluant orange de méthylène, dans le domaine du visible. Une courbe d'étalonnage est réalisée au préalable pour les concentrations allant de 0 à 10g/l et est représentée en **annexe**. Des prélèvements sont effectués selon le même protocole précédemment utilisé dans le cas du polluant OM. Les suspensions sont centrifugées et la concentration résiduelle en colorant BM dans le surnageant est dosée par spectrophotométrie UV-visible, à la longueur d'onde d'absorption maximale $\lambda = 566\text{nm}$, déterminée au préalable, par un balayage du domaine UV-visible à la même concentration 5g/l. Cette valeur est confirmée par la littérature [14]. La courbe de la cinétique de la photodégradation du bleu de méthylène sur le catalyseur TiPO-2, est également non représentative, suite aux problèmes de réglage et de calibration du spectrophotomètre UV-visible du laboratoire des masters de notre faculté.

III.4.3. Effet de la quantité du photocatalyseur

Le catalyseur TiPO-2 est utilisé, afin d'étudier l'effet de la masse du photocatalyseur sur la photodégradation d'une solution polluée d'orange de méthylène, d'une concentration 5g/l. La masse du photocatalyseur varie entre 1et 1.5 2g. Des prélèvements à des intervalles de temps allant de 10 à 300mn sont effectués. Après centrifugation et séparation des solutions, les échantillons sont dosés par spectrophotomètre UV-visible. Les résultats sont reportés dans la **Figure III.17**.

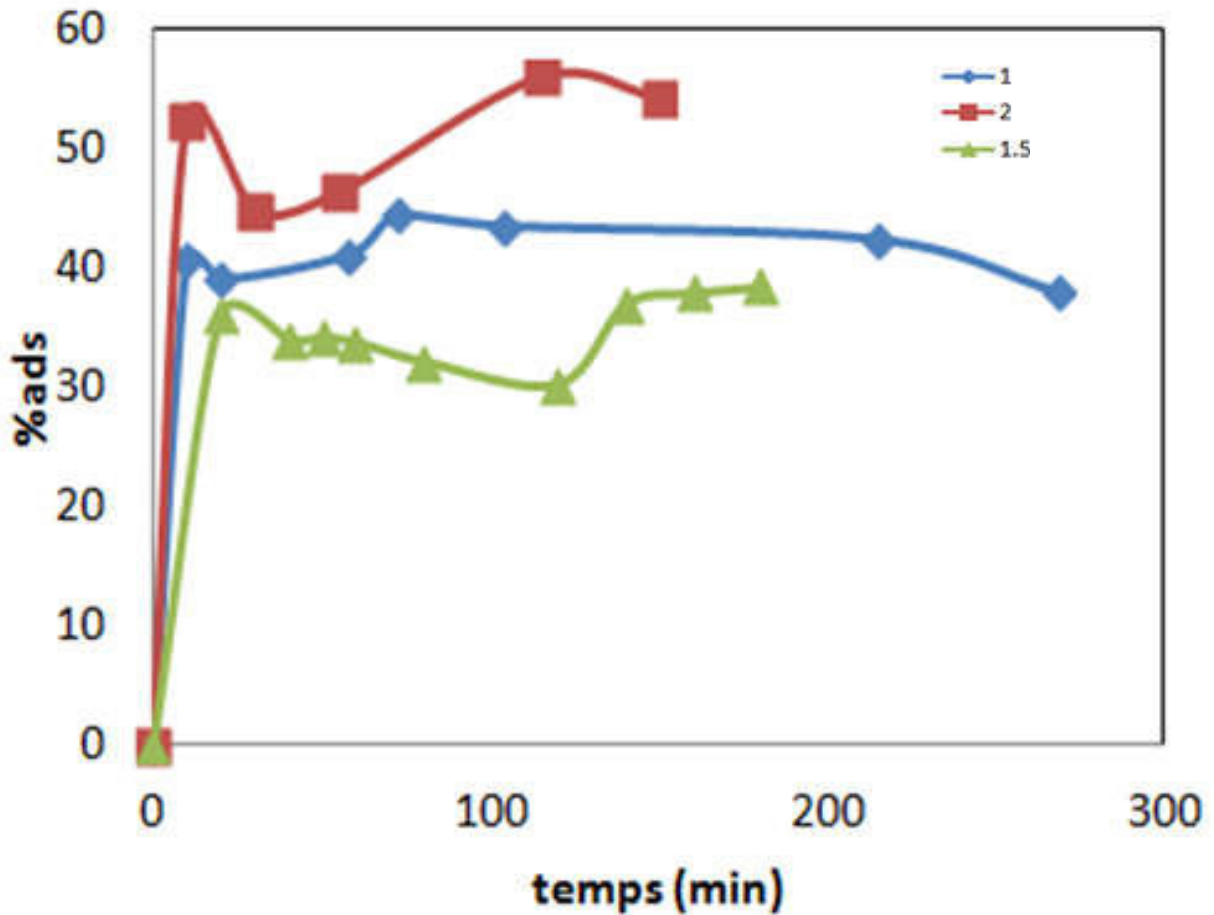


Figure III.17. Effet de la masse du photocatalyseur sur la décoloration d'une solution d'orange de méthylène, $C_o = 5\text{g/l}$, sur le catalyseur TiPO-2.

L'examen des courbes de décoloration photocatalytique d'une solution d'orange de méthylène, $C_o = 5\text{g/l}$, sur le catalyseur TiPO-2 (**Figure III.17**) conduit aux remarques suivantes :

- Le pourcentage de la dégradation photocatalytique de l'orange de méthylène augmente avec la masse de catalyseur.
- La masse de 2g de catalyseur donne le tau de dégradation le plus élevé. Finalement la masse de 2g du catalyseur, permet de donner les meilleurs rendements de dépollution de la solution d'OM en un temps optimal.

III.4.3. Conclusion

Les résultats des caractérisations obtenus expliquent les propriétés physico-chimiques des catalyseurs préparés. L'analyse élémentaire donne des résultats très proche du rapport théorique P/Ti de l'échantillon analysé. L'analyse superficielle des catalyseurs TiPO donne des résultats prévisibles. Tous les catalyseurs présentent de faibles surfaces spécifiques allant de 1.7 à 6.05m²/g. Les solides sont des adsorbants dont l'isotherme de BET est du type IV, formant une boucle hystérésis. Ces catalyseurs sont mésoporeux malgré leurs faibles surfaces spécifiques et volumes poreux. Le diamètre moyen des pores vari de 132 à 238 Å. L'analyse DRX identifie la présence de deux phases d'oxydes mixtes soient l'oxyde de titanes et le phosphate de titane pour les catalyseurs TiPO dont le rapport P/Ti est 1, 2, 3, 4, 5 et6. Seuls les catalyseurs TiPO-2 et TiPO-0 sont constitués d'une seule phase pure. Ces résultats étaient prévisibles. L'analyse FTIR, confirme les résultats de la DRX, en identifiant les vibrations de liaisons d'élongation et de déformation du groupement PO₃ terminal et du groupement O-Ti-O. Les spectres FTIR confirment la présence du groupe phosphates et oxyde de titane. L'analyse ATD/ATG donne les températures de la formation de la phase phosphate et de la phase phosphate.

Les résultats de l'adsorption et ceux de la dégradation photocatalytique des colorants OM et BM est une initiation de l'application de ces matériaux dans le domaine de la dépollution en général. Nous avons rencontrés beaucoup de contraintes. Suites aux problèmes de calibration et de réglage de l'appareil utilisé, nous avons testé ces réactions dans trois différents laboratoires. Et avons été contraint à ce déplacer jusqu'à l'USTHB (LMCCCO). Les résultats n'étaient pas reproductibles. Néanmoins, ces derniers orientent les travaux à affiner les conditions expérimentales et régler le spectrophotomètre au mieux pour des résultats plus précis, dans le but d'achever ce travail ultérieurement.

Références bibliographiques

- [1] D.J. Jones, G. Aptel, M. brandhorst, M. Jacquin, J. Josénez-Jiménez, A. Josénez-Lopez, P. Maireles-Torres, I. Piwonski, E. Rodriguez-Castellon, J. Zajac, and J. Rozière, “High surface area mesoporous titanium phosphate: synthesis and surface acidity determination,” *J. Mater. Chem.*, vol. 10, no. 8, pp. 1957–1963, 2000.
- [2] Shi. Zhicong, Wang Qiong, Ye Weiling, Li Yixiao, and Yang Yong, “Synthesis and characterization of mesoporous titanium pyrophosphate as lithium intercalation electrode materials,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 88, no. 1–3, pp. 232–237, 2006.
- [3] I. C. Marcu, I. Sandulescu, and J. M. M. Millet, “Effects of the method of preparing titanium pyrophosphate catalyst on the structure and catalytic activity in oxidative dehydrogenation of n-butane,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 203, no. 1–2, pp. 241–250, 2003.
- [4] Ioan Cezar Marcu, I. Sandulescu, and Jean-Marc M. Millet, “of n-butane Effects of the method of preparing titanium pyrophosphate catalyst on the structure and catalytic activity in oxidative dehydrogenation,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 203, no. 1–2, pp. 241–250, 2003.
- [5] G. Masui, T., Hirai, H., Imanaka, N., & Adachi, “New sunscreen materials based on amorphous cerium and titanium phosphate,” vol. 412, <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.12.136>, pp. 1141–1144, 2006.
- [6] Jin Ho Jung and Hun-Joon Sohn, “Preparation and characterization of mesoporous zirconium phosphates from alkyl phosphates,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 106, no. 1–3, pp. 49–55, 2007.
- [7] R. Hubin and P. Tarte, “Spectre d’absorption infra-rouge des pyrophosphates et pyroarsénates cubiques d’éléments tétravalents XIV As_2O_7 ,” *Spectrochimica Acta*, vol. 23A, pp. 1815–1829, 1967.
- [8] H. Hirai, T. Masui, N. Imanaka, and G. Adachi, “Characterization and thermal behavior of amorphous rare earth phosphates,” *J. Alloys Compd.*, vol. 374, no. 1–2, pp. 84–88, 2004.
- [9] S. Seyyidoğlu, M. Özenbaş, N. Yazıcı, and A. Yılmaz, “Investigation of solid solution of ZrP_2O_7 – $Sr_2P_2O_7$,” *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 15, pp. 6453–6463, 2007.
- [10] F. . B. Ayed, K. Chaari, J. Bouaziz, and K. Bouzouita, “Frittage du phosphate tricalcique,” *C.R. Phys.*, no. 7, pp. 825–835, 2006.
- [11] S. Elbariji, M. Elamine, E. Habiba, H. Kabli, A. Lacherai, and A. Albourine, “Traitement et valorisation des sous-produits du bois, application à l’élimination des colorants

-
- industriels,” *C.R.chimie*, no. 9, pp. 1314–1321, 2006.
- [12] https://fr.wikipedia.org/wiki/Bleu_de_méthylène. .
- [13] C.H. Giles, T.H. Macewan, and D. Smith, “Journal of Chimical Society,” no. XI, pp. 3973–3993, 1960.
- [14] N. Barka, A. Assabanne, A. Nounah, A. Albourine, and Y. Aitichou, “DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DE DEUX COLORANTS SEPARES ET EN MELANGE BINAIRE PAR TiO₂ -SUPPORTE,” *Sci. Technol. A*, vol. B, no. 27, pp. 9–16, 2008.

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif principal la synthèse par la méthode sol-gel des catalyseurs phosphate de titane (TiPO) avec différentes rapportes molaires, leur caractérisation et leur application sur l'élimination de deux colorants organiques dans une eau polluée par deux procédés : l'adsorption et la photodégradation. L'intérêt du développement des deux techniques de dépollution adaptées aux eaux usées colorées, s'avère très important et intéressant.

Les matériaux préparés sont caractérisés par une analyse élémentaire chimique et superficielle, par diffraction des rayons-X, par spectrométrie infrarouge à transformé de Fourier, par analyse différentielle thermique et gravimétrique, spectrométrie ultraviolette-solide et enfin par microscopie électronique à balayage. Les résultats des caractérisations obtenus décrivent les propriétés physico-chimiques des catalyseurs TiPO. L'analyse chimique donne des résultats très proche du rapport théorique P/Ti de l'échantillon analysé. Tous les catalyseurs présentent de faibles surfaces spécifiques dont la plus élevée est $6.05\text{m}^2/\text{g}$. Ces catalyseurs sont mésoporeux malgré leurs faibles surfaces spécifiques et volumes poreux. Les résultats de l'analyse DRX confirme la présence de deux phases d'oxydes mixtes l'oxyde de titanes et le phosphate de titane pour les catalyseurs TiPO. Seuls les catalyseurs TiPO-2 et TiPO-1 sont constitué d'une seule phase pure. L'analyse FTIR, confirme les résultats de la DRX, en identifiant les vibrations de liaisons d'élongation et de déformation du groupement PO_3 terminal et du groupement O-Ti-O. Les spectres FTIR confirment la présence du groupe phosphate et oxyde de titane. L'analyse ATD/ATG donne les températures de la formation de la phase phosphate et de la phase phosphate.

Ces catalyseurs sont testés dans la décoloration de solutions polluées. L'adsorption, et la photodégradation hétérogène des polluants organiques types, l'orange de méthylène (OM) et le bleu de méthylène (BM) sont effectuées sur ces solides. Les résultats de l'application de ces matériaux dans le domaine de la dépollution en général s'avèrent très prometteurs. Nous avons rencontrés beaucoup de contraintes. Suites aux problèmes de calibration et de réglage de l'appareil utilisé, nous avons testé ces réactions dans trois différents laboratoires. Les résultats ne sont pas optimisés au mieux. Mais nous orientent à un nouvel axe de recherche dans l'intention de continuer ces travaux dans le même sens pour affiner les conditions expérimentales et régler le spectrophotomètre pour des résultats plus précis, dans le but de poursuivre ce travail.

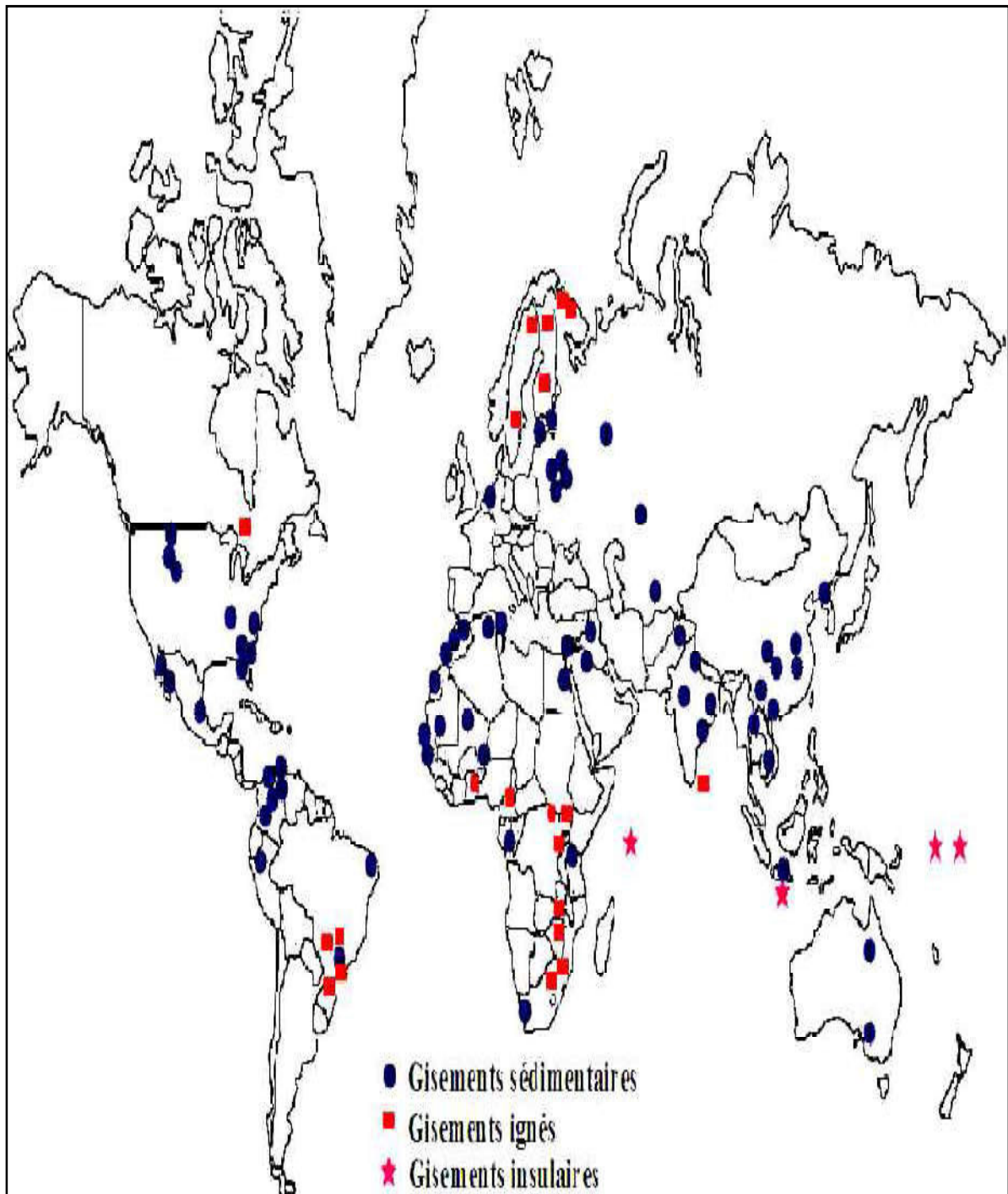
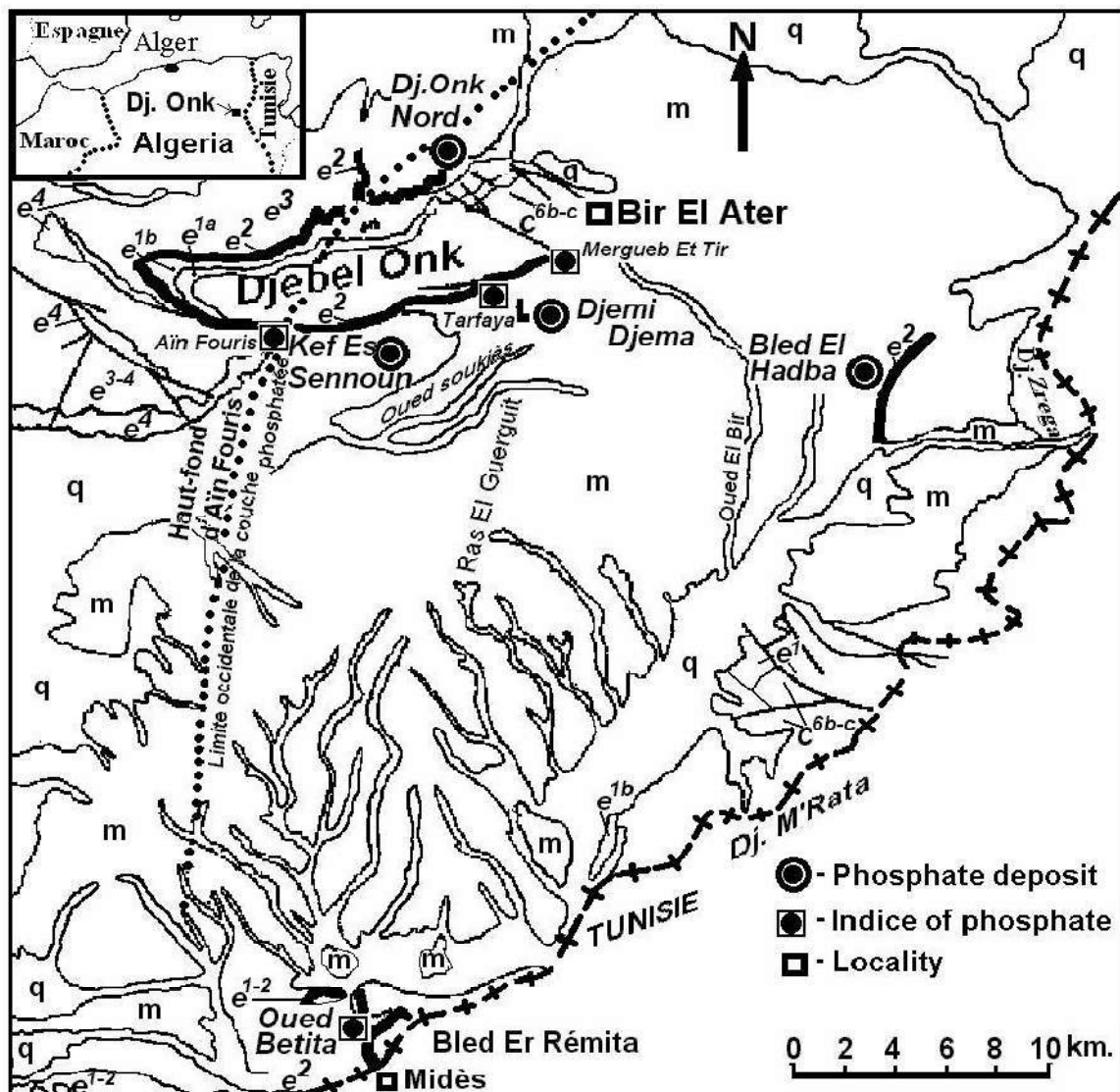


Figure. IV.1. Localisation des principaux gisements de phosphates dans le monde [1]



Legende

q Quaternaire: sables, limons, alluvions

m Miocène: sables, argiles

EOCENE

e⁴ Lutétien: argiles bariolées. formation à gypse (formation Souar)

e³⁻⁴ Lutétien à Yprésien: calcaires, marnes, calcaires à nodules de silex.

e³ Yprésien: marnes, calcaires, à silex, quelques niveaux phosphatés (formation Metlaoui S.S)

e² Thanétien: marnes, calcaires, couche principale de phosphates(formation Chouabine)

e¹⁻² Thanétien à Montien: calcaires, marnes, couches de phosphate inférieures

— stratification horizontale

— stratification à pendage faible à fort

— Contour géologique

... Limite occidentale de la couche principale de phosphate

e^{1b} Montien: calcires, lumachelles, marnes (formation Tselja)

e^{1a} Danien: marnes(formation El Haria)

CRETACE SUPERIEUR

e^{6b-c} Maestrichtien: calcaires compacts (formation Abiod)

Figure. IV.2. Carte de situation géographique et géologique des gisements de Djebel Onk, Colloids SurfTébessa, Algérie [1].

Références bibliographiques

- [1] R. Kechiched, “ypologie géochimique et géostatistique des minerais de phosphates du gisement de Bled El Hadba – Djebel Onk (Algérie Orientale),” Université Badji Mokhtar-Annaba, 2011.