Sommaire

INTRODUCTION GENERALE…….…….....11

Chapitre I: Etude bibliographique sur les Aluminophosphates et les Silicoaluminophosphates….....13

I. LES MATERIAUX ZEOLITHIQUES……...…14
I.1. HISTORIQUE ET DÉFINITION…….14
I.2. STRUCTURE……...15
I.3. ÉLÉMENTS DE SYNTHÈSE ET LEUR FORMATION……...19
I.4. PROPRIETES ET APPLICATIONS……...20
II. LES ALUMINOPHOSPHATES……...22
II.1. INTRODUCTION ……..22
II.2. DESCRIPTION ET ÉVOLUTION ……22
III. SYNTHÈSE DES METALLOPHOSPHATES ET MECANISME DE LEUR FORMATION…..27
III.1. PRINCIPAUX FACTEURS INFLUANT SUR LA SYNTHESE……....27
III.2. SCHEMA DE SYNTHESE……...31
REFERENCES BIBLIGRAPHYQUES CHAPITRE I…….33

Chapitre II : Utilisation des liquides ioniques LI dans la synthèse des matériaux microporeux……38

INTRODUCTION……..39
I. GENERALITES SUR LES LI……41
I.1. Définition des LI……...41
I.2. Historique…….43
I.3. Nomenclature et acronymes des LI……..47
I.4. Propriétés singulières des Liquides Ioniques……...48
I.5. Les contraintes dues aux propriétés physico-chimiques des LI……..50
1.6. Domaines d'applications des Liquides Ioniques……50
II. L'utilisation des LI dans la synthèse des matériaux poreux……..51
II.1 Synthèse ionothermale…….51
II.3 Méthodologie de la synthèse ionothermale……..54
II. CONCLUSION……..54
REFERENCES BIBLIGRAPHYQUES CHAPITRE II……56

Chapitre III : Les techniques de caractérisations utilisées……..61

Introduction…….....62
I. Diffraction des rayons X…….....62
I.1 Principe de fonctionnement d'un diffractomètre de poudre……..62
I.2 Préparation de l'échantillon…….....63
I.3 Exploitation…….....67
II. La microscopie électronique à balayage……....67
II.1 Principe de fonctionnement de l'appareil……68
II.2 Préparation de l'échantillon…….....69
III. Analyses élémentaires (EDX)……..71
IV. Spectroscopie Infra rouge (FTIR)……71
IV.1 Principe de fonctionnement de l'appareil……...72
IV.2 La réflexion totale Atténuée (ATR)……73
IV.2.1 Principe de fonctionnement de l'ATR (Diamant)……...73
IV.3 Préparation de l'échantillon……73
V. Manométrie d'adsorption d'azote……...74
V.1 Principe de la manométrie d'adsorption d'azote……...74
V.2 Préparation de l'échantillon……75
VI. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD /ATG)……78
VI.1 Principe de l'appareil……..78
VI.2 Préparation de l'échantillon……79
REFERENCES BIBLIGRAPHYQUES CHAPITRE III ……..80

Chapitre IV : Résultats des synthèses……82

INTRODUCTION……..83
I. METHODOLOGIE……83
I.1 Sources des reactifs utilises…….…..83
I.2. Protocole général de synthèse……..86
II. RESULTATS DES SYNTHESES……90
II.1. Synthèse en présence des liquides ioniques (Mode ionothermal)……...90
II.3. Synthèse hydrothermale……110
IV. Application à l'adsorption des colorants ……...……...123
IV.1. Mode opératoire……...123
IV.2. Analyse par spectroscopie UV……124

IV. 3. Etude des paramètres influençant l'adsorption……..126
REFERENCES BIBLIGRAPHYQUES CHAPITRE IV ……141

CONCLUSION GENERALE ET RESUME DE THESE……...……144

PERSPECTIVES……..146

« La réussite est liée à la patience mais elle dépend également de
la bonne volonté et la persévérance ».

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux poreux font l'objet d'une intense recherche depuis quelques décennies, en particulier dans l'espoir de découvrir de nouvelles structures susceptibles de trouver une application en catalyse, en adsorption ou en séparation. Si les premières utilisations industrielles des zéolithes étaient sur des matériaux naturels, il s'est vite révélé qu'en jouant sur divers paramètres tels que la composition, la température ou la durée de synthèse, des zéolithes sans équivalent naturel étaient synthétisables en laboratoire. Certaines grandes découvertes telles que l'emploi de structurants organiques, la méthode fluorure ou la substitution des atomes de charpente sont à l'origine d'une grande partie des 194 topologies zéolithiques répertoriées à ce jour.

Une principale voie de recherche a été mise en avant durant cette thèse dans l'optique de maitriser la morphologie des structures zéolithiques. Elle concerne l'emploi de plusieurs molécules organiques structurantes originales. En effet, ces molécules véritables "templates" autours desquels s'édifie la charpente minérale, sont responsables de la porosité de ces matériaux; leur taille, leur géométrie et leur composition chimique vont avoir une influence fondamentale sur les caractéristiques du réseau poreux formé. Le choix judicieux d'une molécule organique structurante peut donc être la clé de la découverte de matériaux zéolithiques inédits.

L'objectif de ce travail de thèse est donc l'obtention des solides microporeux de type matériaux apparentés aux zéolithes. La démarche suivie sera de réaliser un grand nombre de synthèses ionothermales ou hydrothermales en faisant varier les paramètres expérimentaux soit thermodynamiques et cinétiques qui peuvent régir la cristallisation des matériaux recherchés : composition des mélanges, température et durée de synthèse, pH des milieux, …. Un grand nombre de manipulations seront réalisées en milieu contenant du silicium et des essais en milieu purement non silicique où uniquement l'aluminium et le phosphore

représenteront la charpente minérale. Plusieurs stratégies seront envisagées en utilisant une série de structurants, nous nous intéresserons tout particulièrement aux dérivés d'imidazole, qui ont déjà fait l'objet d'une étude poussée et différents autres structurants tels que le triéthylamine, le cyclohexylamine, l'éther 15couronne-5, le tetraethylammonium hydroxide et le diéthylamine. La stratégie de cette utilisation consiste à concevoir ces molécules organiques de manière à optimiser les chances de former des matériaux microporeux.

Ainsi, le manuscrit s'articule autour de quatre chapitres dont le contenu est brièvement résumé ci-dessous.

Le chapitre I présente un bref historique de la synthèse de zéolithes, une étude bibliographique sur les aluminophosphates et les silicoaluminophosphates ainsi que leurs structures, propriétés et applications. La dernière partie du chapitre porte sur la préparation et le mécanisme de leur formation. Une revue bibliographique exhaustive des composés obtenus dans ce système et leurs morphologies, y est en particulier présentée.

Le chapitre II décrit l'utilisation des liquides ioniques dans la synthèse des matériaux microporeux ainsi qu'un résumé bibliographique des principales phases préparées en milieu ionothermal.

Les techniques de caractérisation mises en œuvre dans le cadre de cette étude sont présentées dans le chapitre III.

Dans le quatrième chapitre, nous nous intéresserons aux résultats obtenus lors des synthèses réalisées en mode hydrothermal et ionothermal. La démarche d'optimisation de synthèse, les analyses et la structure de ces matériaux seront détaillés dans ce chapitre.

La conclusion générale de ce travail ainsi que les différentes perspectives qu'il a fait naître sont présentées à la suite de ces quatre chapitres.

Chapitre I

Etude bibliographique sur les Aluminophosphates et les Silicoaluminophosphates

I. LES MATERIAUX ZEOLITHIQUES

I.1. HISTORIQUE ET DÉFINITION

Trouvé pour la première fois dans la littérature scientifique au XVIIIème siècle, le terme zéolithe (ou zéolite), est dérivé des deux mots grecs zéo (je bous) et lithos (pierre) [1]. L'origine de cette désignation est dù aux observations réalisées par le minéralogiste suédois A.F. Cronstedt [2].

Ce matériau est un cristal formé d'un squelette microporeux d'aluminosilicate, dont les espaces vides connexes sont initialement occupés par des cations et des molécules d'eau mobiles au sein de la structure ce qui permet d'une part des échanges ioniques et d'autre part, la possibilité de remplacer l'eau par une autre molécule adsorbée. Pendant un chauffage rapide, certains minéraux (comme la stilbite, découverte pas le minéralogiste Baron Crönstedt en 1756) semblent fondre et bouillir en même temps, en dégageant une énorme quantité de vapeur d'eau.

Ce phénomène de gonflement peut en outre être répété après l'exposition du minéral à l'air humide.

Parmi les propriétés de ces matériaux telles que : l'hydratation réversible [3] ou l'échange d'ions [4] ont été rapidement mises à l'application. Ces zéolithes naturelles peuvent en effet être utilisées pour l'adoucissement des eaux dures. C'est au début du XXème siècle que d'autres propriétés furent observées tels que l'adsorption des hydrocarbures [5] et des gaz [6].

En 1862, Henri Sainte Claire Deville un français passionné de chimie et connu principalement pour ses travaux sur l'aluminium, a réalisé la première synthèse hydrothermale (cristallisation à partir d'un mélange ternaire contenant de l'eau comme solvant, un aluminosilicate solide comme source de matériau et un agent structurant) [7].

Après vient l'étude systématique des propriétés des zéolithes naturelles et le commencement de les reproduire vers 1930, tels que la synthèse de la première zéolithe synthétique (analogue de la mordénite). Ces travaux ont été commencés par Richard Maling

Rapport-Gratuit.com

Barrer le père fondateur de Zeolite Chemistry et ses collaborateurs [8,9] sous des températures et pressions élevées (T > 200 °C, P > 100 bar). A présent, toutes les zéolithes naturelles (environ une cinquantaine) ont été synthétisées et près de 135 architectures zéolithiques différentes sont répertoriées dans l'Atlas des zéolithes [10] (consultable via Internet à l'adresse suivante : http://www.iza-structure.org/databases/

I.2. STRUCTURE

Les zéolithes appartiennent à la famille des tectosilicates et sont des polymères inorganiques structurellement complexes, elles sont caractérisées par une charpente cristalline tridimensionnelle résultant de l'enchaînement de tétraèdres type TO_4 (figure I.2.1).

T : représente ici un atome générique : il s'agit généralement d'un atome de silicium, ce qui correspond à un tétraèdre SiO_4, ou d'aluminium, formant un tétraèdre AlO_4.

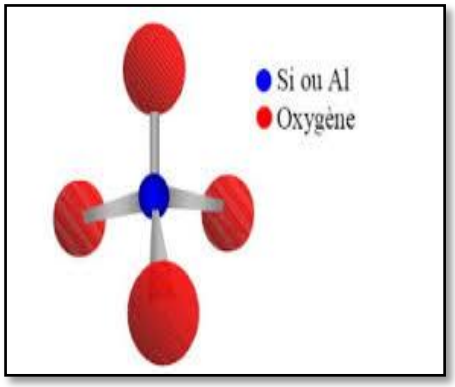


Figure I.2.1 : Tétraèdre formant la zéolithe

Ces tétraèdres sont reliés les uns aux autres par les atomes d'oxygène, chaque atome d'oxygène étant donc en réalité partagé par deux tétraèdres. Les chaînes de tétraèdres SiO_4 ou AlO_4^- forment des arrangements caractéristiques, qui se retrouvent dans plusieurs types de zéolithes. La structure est décrite comme un assemblage de briques élémentaires de construction topologique appelées SBUs (Secondary Building Units), l'unité primaire étant le tétraèdre TO_4. Cette classification, proposée par Meier [11], est composée des motifs donnés à la figure I.2.2. Dans cette représentation, chaque segment symbolise une liaison T–O–T (T = Si, Al), l'atome d'oxygène étant au milieu du segment.

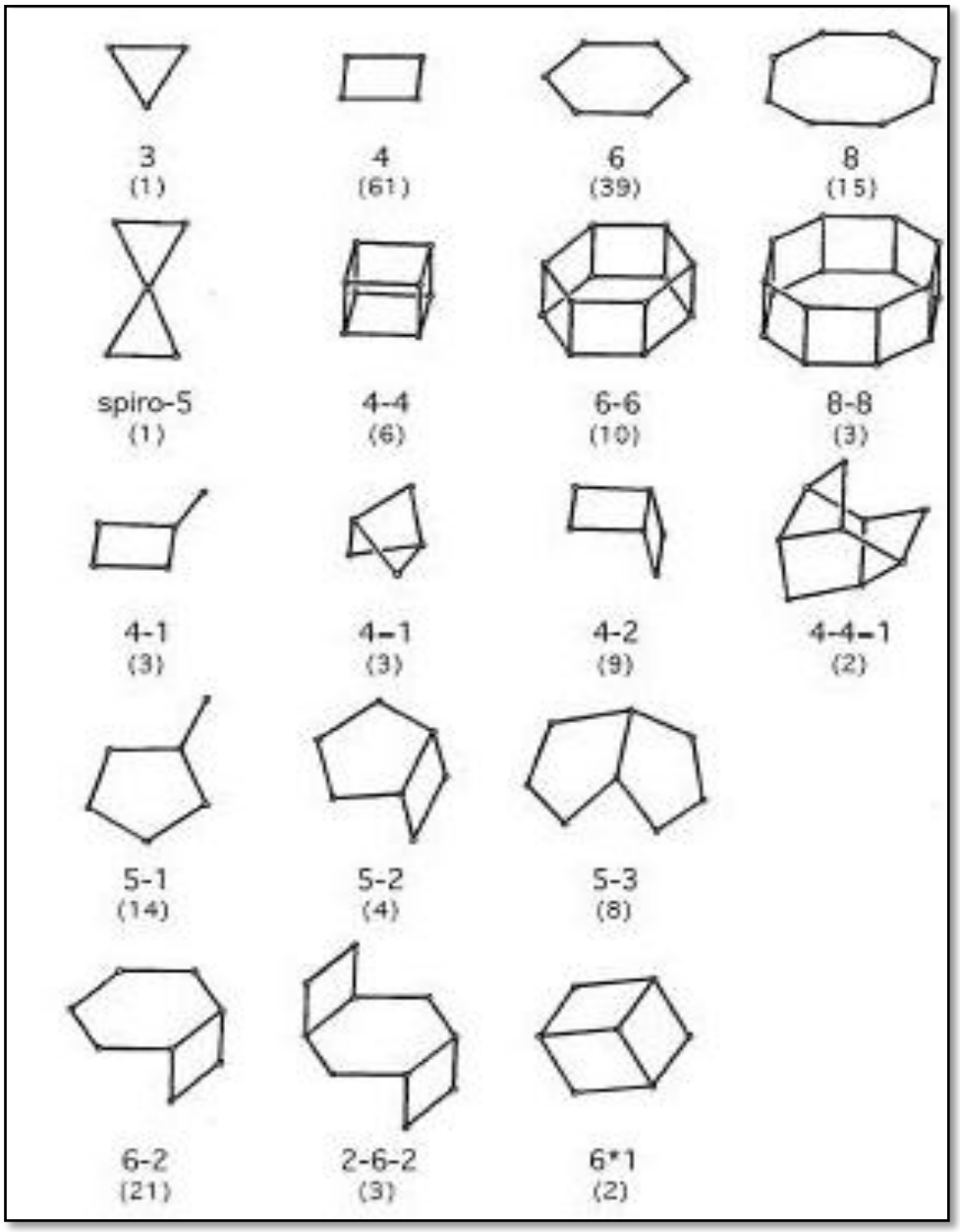


Figure I.2.2 : Quelques unités structurales de construction.

Le squelette complet forme un réseau tridimensionnel, où chaque tétraèdre occupe un « sommet », et est relié à quatre voisins par une « arête » formée par la liaison O-T-O.

Ce squelette tridimensionnel peut s'analyser comme l'assemblage de ces tétraèdres en « anneaux » et en « cages » qui forment par la suite la zéolithe finale (Figure I.2.3).

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

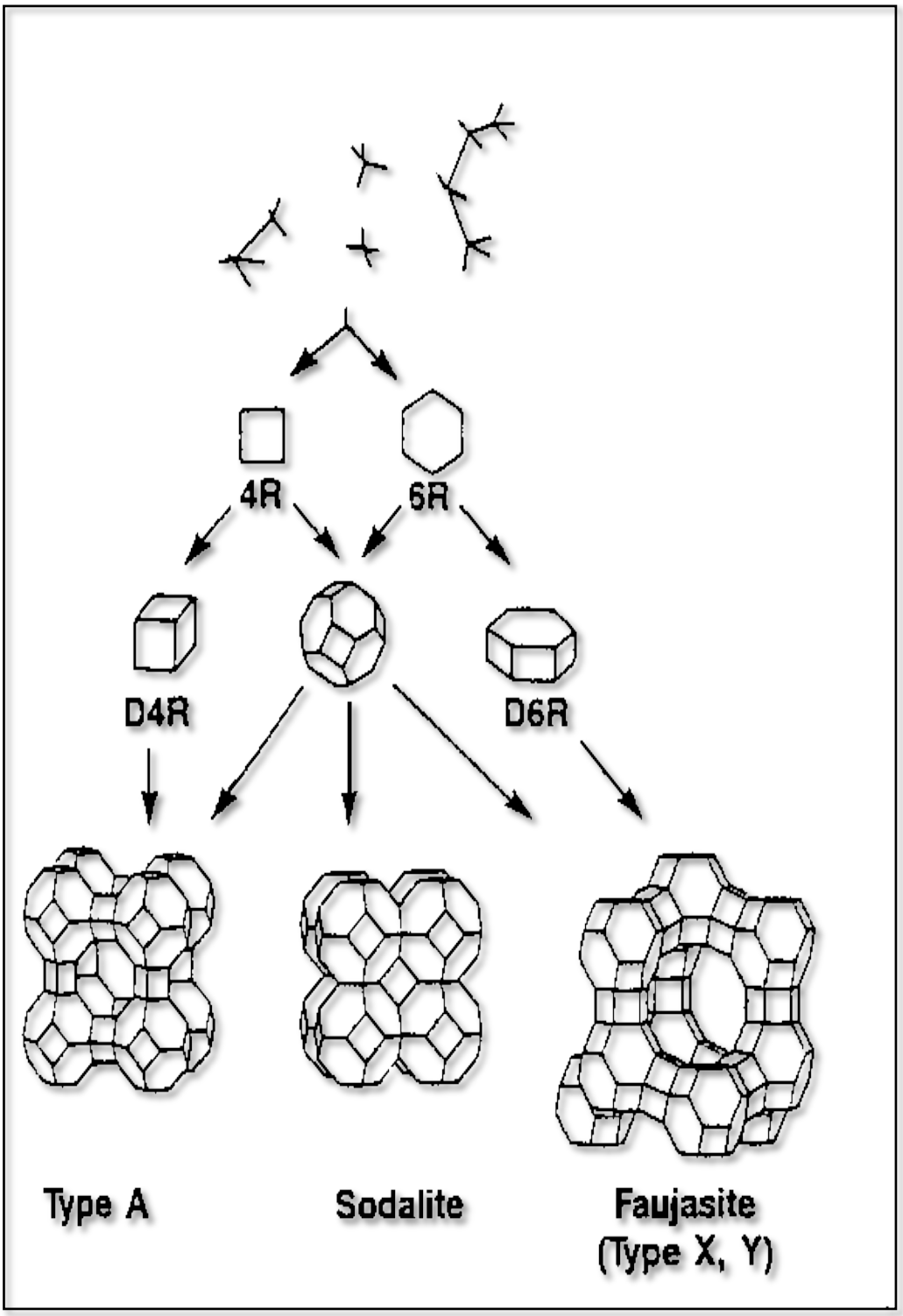


Figure I.2.3 : Formation de la zéolithe par assemblage.

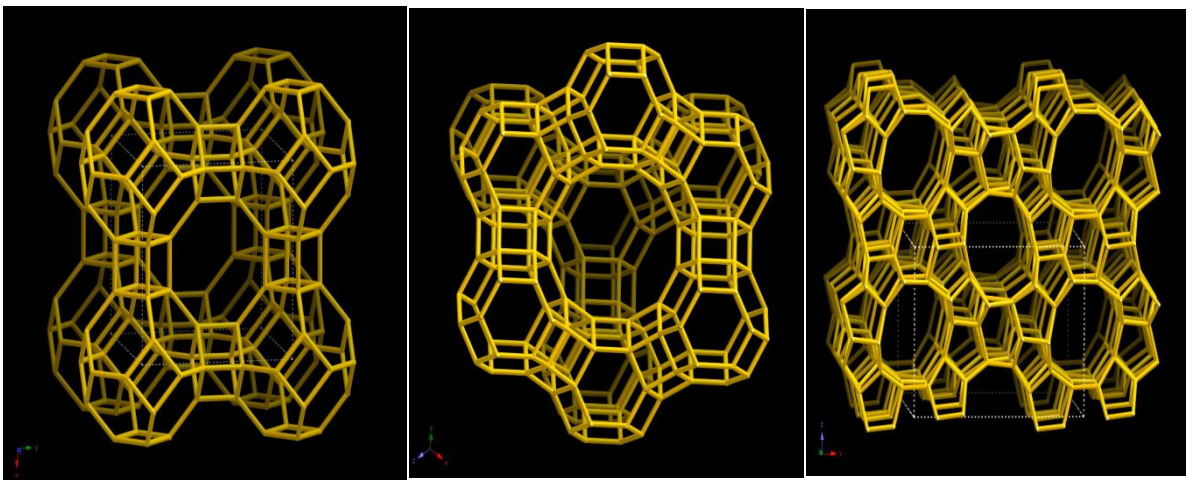
L'introduction d'aluminium (au degré d'oxydation formel + III) à la place d'un atome de silicium (+ IV) dans la charpente induit un défaut de charge qui est compensé par des

cations appelés : cations de compensations alcalins (Na+, K+…) ou des métaux (Ca^{2+}, Mg^{2+}…).

Les zéolithes sont ainsi des aluminosilicates hydratés de composition : $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]^{x-}$, zH_2O où M^{n+} : est un cation métallique échangeable.

La charpente d'aluminosilicate délimite donc un espace vacant qui est organisé en réseau complexe de pores, cages et cavités. Les molécules d'eau occupant normalement ce réseau poreux peuvent être échangées et remplacées par d'autres molécules, à condition qu'elles soient de taille inférieure à la dimension des pores.

La charpente de quelques zéolithes utilisées industriellement est représentée sur la figure I.2.4. Pour chaque réseau, les micropores ont une structure et une géométrie propres. Ils sont mono-, di- ou tridimensionnels, composés de canaux droits, en zig-zag ou même formés par des cages avec des fenêtres communes. Les diamètres des ouvertures sont souvent limités par les atomes d'oxygène. Ainsi, en spécifiant un rayon de 1.35 Å pour l'atome d'oxygène dans le modèle des sphères dures, l'ouverture des pores peut varier de 2 à 13 Å.



a b c

Figure I.2.4 : Structures de certaines charpentes zéolithiques caractéristiques :

Zéolithe A (LTA) (a), Zéolithe Y (FAU) (b), ZSM-5 (MFI) (c)

On connaît actuellement un très grand nombre de structures, obtenu en variant spécifiquement les paramètres de la synthèse [12].

I.3. ÉLÉMENTS DE SYNTHÈSE ET LEUR FORMATION

Dans les années 50, furent développées les études pour l'optimisation des matériaux, tels que des conditions douces pour la synthèse des zéolithes (T = 100 à 140 °C, pression autogène). Une utilisation de mélanges réactionnels du type Al_2O_3 / Na_2O / SiO_2 / H_2O a permis l'obtention d'une grande variété de zéolithes synthétiques [13,14]. L'introduction de molécules organiques (amines, ammoniums quaternaires,….) a augmenté le rapport $\frac{Si}{Al}$ et ainsi la stabilité thermique de ces composés.

Le nombre de cations métalliques au sein du réseau devint alors beaucoup moins grand. La zéolithe A fut ainsi synthétisée en présence de cations sodium et tétraméthylammonium [15].

D'après ces premières synthèses, une constatation de trois points de recherche a été développée afin de découvrir d'autres nouvelles structures :

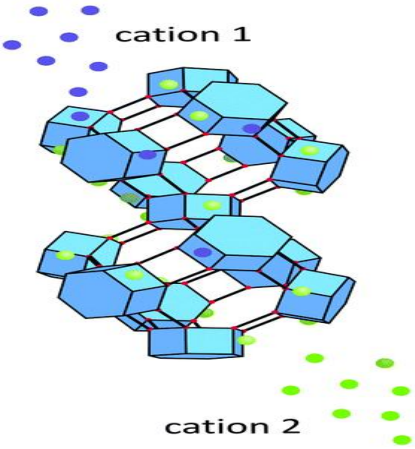
- Le premier point consiste bien sûr à utiliser et explorer toutes les possibilités d'agents structurants (d'une monoalkylamine à un éthercouronne [16] ou un complexe organométallique [17]).
- Le deuxième exploite la nature du solvant. En passant de l'eau à des solvants organiques comme l'éthylène glycol [18] ou la pyridine [19], la viscosité augmente et les courants de convection limitant la cristallisation sont réduits. De plus gros cristaux sont alors obtenus [20].
- Enfin, le dernier axe significatif consiste en l'ajout d'ions fluorures et permet ainsi la découverte de nouvelles structures ou l'amélioration de la cristallisation [21,22]. Le but de cette recherche est d'acquérir non seulement différentes sélectivités dimensionnelles, mais aussi des hydrophobicités ou acidités variables pour permettre le plus possible d'élargir le domaine d'applications.

I.4. PROPRIETES ET APPLICATIONS

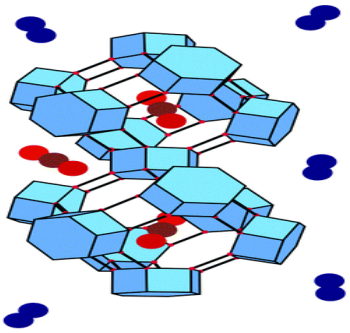
Les solides microporeux à porosité contrôlée comme les zéolithes sont des matériaux très largement utilisés pour des applications d'échange d'ions, d'adsorption ou de catalyse. Ainsi, nous les utilisons tous les jours que ce soit dans nos lessives ou pour la production d'essence et de gaz-oil.

L'industrie et le marché mondial des zéolithes ce sont fortement développés dans les années 90. Une production de 1.6 millions de tonnes par an (1998) avec seulement 18 % de zéolithes naturelles. Les utilisations les plus courantes des matériaux zéolithiques microporeux sont dues :

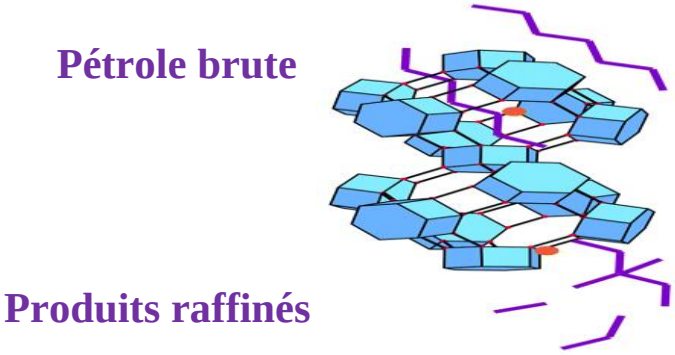
- à leur capacité comme échangeur de cations (CEC)



- à leurs propriétés d'adsorbants sélectifs



- au domaine de la catalyse



Chaque fois qu'un atome de silicium est substitué dans le réseau par un atome d'aluminium, la charge négative qui est créée est compensée par des cations échangeables.

Outre leurs utilisations dans le traitement des sols ou l'adoucissement des eaux, certaines zéolithes peuvent également piéger des ions Cs^+ ou Sr^+ radioactifs et être ainsi utilisées pour la décontamination [23]. Les qualités d'adsorbants des zéolithes s'appuient sur leur sélectivité dimensionnelle, leur capacité et énergie d'adsorption, ainsi que sur leur hydrophobicité. Ces matériaux, aussi appelés tamis moléculaires, peuvent fixer notamment l'eau jusqu'à saturation (comme la zéolithe A) et ainsi permettre le séchage de fluides (liquides frigorifiques, huiles, liquides de diélectriques… [1]). Les zéolithes sont employées pour la séparation d'hydrocarbures, la purification de fluides, le stockage ou l'encapsulation [24].

Une importante autre application des zéolithes d'un intérêt industriel concerne la catalyse hétérogène, qui est un type de catalyse dans laquelle le catalyseur se trouve dans une autre phase que les réactifs et les produits de la réaction catalysée s'opposant donc à la catalyse homogène, dans laquelle les réactifs se trouvent dans la même phase que le catalyseur. En effet leur acidité de Brønsted, très prononcée, associée à leur sélectivité de forme et leur capacité de support de métaux de transition en font des catalyseurs multifonctionnels très utilisés en pétrochimie, synthèse de l'ammoniac et la fabrication de pot catalytique. La proximité d'une fonction acide et d'une fonction hydro-déshydrogénante permet de former "in-situ" un hydrocarbure insaturé instable au voisinage d'un site acide [25].

Nous pouvons citer l'utilisation de la faujasite protonée [26] pour le craquage catalytique (procédé FCC) qui est la plus importante utilisation des zéolithes en catalyse ou encore celle de la ZSM-5 employée dans la conversion du méthanol en essence légère (procédé MTG : Methanol-To-Gazoline) [27].

Ce domaine d'application très large résulte donc d'une grande variété de structure, de la relative flexibilité de la charpente pour la substitution de ses éléments et surtout de la robustesse du matériau. Sa stabilité thermique permet en effet de catalyser des réactions à plus de 500 °C.

II. LES ALUMINOPHOSPHATES

II.1. INTRODUCTION

II.1.1. DECOUVERTE

En 1982, les chercheurs de l'Union Carbide Corporation (UCC) publient des résultats sur une nouvelle classe de matériaux cristallins microporeux sans silicium [28]. Ces nouveaux tamis moléculaires basés sur l'enchaînement de tétraèdres d'AlO_4^- et PO_4^+ ont des structures et des propriétés très similaires aux zéolithes (la formulation AlO_4^- et PO_4^+ ne rend bien sûr pas compte de la stœchiométrie du réseau mais de la géométrie de l'environnement des atomes Al et P). En effet, le phosphore comme l'aluminium ou le silicium assume fréquemment une coordination tétraédrique avec l'oxygène. D'autres similitudes justifient encore cet axe de recherche :

- $AlPO_4$ et Si_2O_4 sont isoélectroniques,
- la moyenne des rayons ioniques d'Al^{3+} (0.051 nm) et de P^{5+} (0.035 nm) est voisine de la valeur du rayon ionique de Si^{4+} (0.042 nm) [29],
- des phases $AlPO_4$ naturelles sont proches des structures zéolithiques.

II.2. DESCRIPTION ET ÉVOLUTION

II.2.1. ÉLEMENTS STRUCTURAUX

Dans les $AlPO_4$-n, la neutralité électrique implique un rapport $\frac{Al}{P}$ égal à un. De plus, les aluminophosphates, comme les zéolithes, obéissent à la règle de Lowenstein [30] : en environnement tétraédrique, la liaison Al–O–Al est interdite. Ceci implique une stricte alternance des éléments Al et P.

Les paramètres et les conditions de synthèse des aluminophosphates seront développés dans la partie expérimentale de la thèse. Cependant, nous pouvons souligner que l'introduction de fluorures [31] ou l'utilisation de solvants organiques [32] ont été des voies étudiées pour la formation de nouveaux matériaux.

Ainsi, les $AlPO_4$-n peuvent présenter des structures similaires aux zéolithes (AlPO-34 ou CHA, SAPO-37, ou FAU) ou des géométries propres (AlPO-11 ou AEL, $AlPO_4$-5 ou AFI, AlPO-16 ou AST).

Les aluminophosphates sont caractérisés par la présence de tétraèdres de PO_4^+ dans leur structure qui, associés aux tétraèdres AlO_4^-, créent une flexibilité plus importante de la charpente. Plusieurs modèles d'assemblage lors de la synthèse ont été développés sur la base d'observations expérimentales afin de rationaliser la formation de plusieurs structures d'$AlPO_4$-n [33]. Contrairement aux zéolithes, la présence d'atomes d'aluminium cinq ou six fois coordinés (avec des atomes d'oxygène de réseau mais aussi avec des groupements hydroxyles ou des molécules d'eau) et l'alternance des deux éléments Al et P modifient les symétries des mailles, la nature des SBUs, les angles et distances de liaison [34].

La diversité de structures des aluminophosphates peut aussi être illustrée par l'existence de matériaux mono- ou bidimensionnels [35]. La cohésion des structures n'est plus assurée par des liaisons covalentes Al—O—P mais par des liaisons faibles (le plus souvent des liaisons hydrogène entre un groupe P O ou P O H et l'agent structurant). Les liaisons faibles assurent alors parfois une stabilité supérieure à 400 °C. Ces matériaux, une fois déshydratés, peuvent présenter une microporosité.

II.2.2 Classification de la famille des aluminophosphates

On peut citer les différents types qui composent la famille des AlPO : Ces nouveaux matériaux ont précédé de peu les MeAPO-n dans lesquels toute une gamme d'éléments métalliques di- ou trivalents substitue une partie de l'aluminium du réseau $AlPO_4$-n [36]. Ceci a ouvert la voie à des composés contenant les deux types d'éléments : les MeAPSO-n [37]. La figure II.2.2 schématise les relations possibles entre les différents matériaux. De nombreux éléments ont aussi été introduits en concentrations variables dans la charpente par imprégnation ou échange d'ions. Ces différentes familles dérivées des $AlPO_4$-n ont fait l'objet de nombreuses études sur la caractérisation et la localisation des métaux de transition ainsi que sur leurs propriétés en tant qu'adsorbants ou catalyseurs [38].

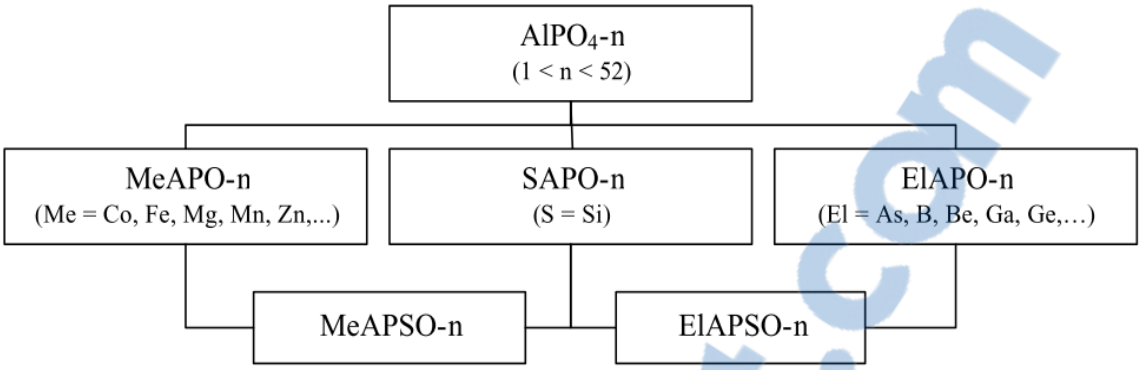


Figure II.2.2 : Familles des $AlPO_{4-n}$ et dérivés proposés par l'UCC

Tableau II.2.2 : Principales phases préparées en milieu hydrothermal (H_2O est le solvant utilisé)

Matériau	Structurant	morphologies	Références
SAPO-5	Triethylamine Tripropylamine	Cristaux hexagonaux 15 Å	[39]
SAPO-11	Dipropylamine	Cristaux d'aiguille 3-10 µm	[39]
SAPO-34	Triethylamine	cristaux cubiques 3-10 µm	[39]
SAPO-37	Tetrapropylammonium hydroxide + Tetramethylammonium hydroxide	Cristallites octaédriques torsadées 0.2-1 µm	[39]
SAPO-11	Dipropylamine	Particules sphériques 2 µm	[40]
SAPO-34	Tetraethylammonium hydroxide	-	[41]
SAPO-5	Cyclohexylamine	Agglomérat de plaquettes fines 100 nm	[42]
H-SAPO-34 H-SAPO-37	-	-	[43]
FAU EMT	15 Crown-5 16 Crown-5	Cristallites octaédriques ou agrégats en forme de plaques	[44]

SAPO-11	Dipropylamine	Fragment de bloc sphérique ou sphères floconneuses 10 µm	[45]
MgAPO-11	Dipropylamine	agrégats sphériques 10 µm	[45]
FeAPSO-37 CrAPSO-37	Tetrapropylammonium hydroxide + Tetramethylammonium hydroxide	-	[46]
SAPO-34	Tetraethylammonium hydroxide	-	[47]
SAPO-34	Tetraethylammonium hydroxide	Particules sphériques > 2 µm	[48]
SAPO-11	Dipropylamine	-	[49]
Pt/SAPO-11	Dipropylamine	Granulats sphériques 20 à 100 nm	[50]
SAPO-34	Tetraethylammonium hydroxide	Particules sphériques > 2 µm	[51]
SAPO-11	Dipropylamine	Particules de 300 nm	[52]
SAPO-11	Di-isopropylamine	agrégats sphériques 7µm à 10 µm	[53]
SAPO-11	Dipropylamine	agrégats sphériques 2 µm	[54]
H-SAPO-37	Tetrapropylammonium hydroxide + Tetramethylammonium hydroxide/ 15Crown-5	-	[55]
SAPO-11	-	-	[56]
SAPO-11	Dipropylamine	cristallites sphériques 15 µm	[57]
SAPO-37	Tetrapropylammonium hydroxide + Tetramethylammonium hydroxide	Cristaux octaédriques 4.5µm à 7 µm	[58]
SAPO-11	Dipropylamine/Di-isopropylamine	Particules sphériques 5 µm à 10 µm	[59]
SAPO-37	Tetrapropylammonium hydroxide/ Tetramethylammonium hydroxide	-	[60]
SAPO-11	Tetrapropylammonium hydroxide + Tetramethylammonium	-	[61]

	hydroxide		
SAPO-34	Morphine	Particules cubiques 20µm à 200µm	[62]
FAU AFR	Tetrapropylammonium hydroxide + Tetramethylammonium hydroxide	Particules de 2 µm à 10 µm	[63]
SAPO-37	Tetrapropylammonium hydroxide + Tetramethylammonium hydroxide	Cristaux octaédriques 2 µm	[64]

II.2.1 Substitution isomorphique

Des tentatives d'incorporation d'éléments possédant des valences différentes de l'aluminium ou du gallium ont été menées afin de modifier les propriétés chimiques (catalyse, échange d'ions). Les chercheurs de la société "Union Carbide Corporation" ont ainsi synthétisé plusieurs séries de familles telles que le silicoaluminophosphates (SAPO-n) [65], les metallophosphates (MeAPO-n) [66] et les silicoaluminophosphates (MeAPSO-n) où Me correspond à un métal divalent acceptant un environnement tétraédrique. Le pH légèrement acide du milieu réactionnel facilite l'introduction sur le réseau des métaux qui sont présent dans la solution sous forme de cations plus ou moins hydrolysés, et empêche leur précipitation sous forme d'hydroxyde ou d'oxydes. Dans ces phases, dont la composition du squelette est de la forme (Si_x Me_w Al_y P_z) O_2, avec x variant de 0 à 0,2 et w de 0 à 0,25, le silicium se substitue majoritairement au phosphore alors que le métal se substitue exclusiveme-nt à l'aluminium conduisant à l'obtention d'une charpente chargée négativement comme les zéolithes. L'introduction d'autres éléments (El) mono- (Li), tri (B, Cr, Fe Ga), tétra (Ti, Ge) et pentavalent (As) dans la charpente aluminophosphate a également fait objet de nombreuses études (ElaPO-n et ElaPSO-n).

Dans le même but, les chercheurs ont introduit des hétéroatomes dans les gels réactionnels gallophosphates. En effet, Chippindale et coll. ont été les premiers à introduire du cobalt dans une charpente gallophosphate en présence de pyridine en utilisant comme solvant le méthanol [67]. D'autres éléments métalliques tels que le fer ou le manganèse ont depuis également été introduits [68, 69]. De même, l'utilisation d'amines linéaires à longues chaînes et

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

de polyéthers diamines a permis à Bu et coll. de synthétiser de nouveaux composés de type $MeGaPO_4$ (Me=Co, Mg, Zn), appartenant à la famille des UCSB [70].

Dans notre laboratoire, Professeur HASNAOUI et ses collaborateurs ont aussi travaillé sur la synthèse et la caractérisation des métallophosphates microporeux cristallisés en utilisant les acides aminés en tant qu'agents structurants [71].

III. SYNTHÈSE DES METALLOPHOSPHATES ET MECANISME DE LEUR FORMATION :

Les solides microporeux sont synthétisés par voie solvothermale (hydo ou oraganothermale) en autoclaves à des températures inférieures à 200°C sous pression autogène. La cristallisation s'effectue à partir d'un milieu réactionnel complexe (appelé gel) constitué d'une phase solide et d'une phase liquide. Ce système comprend outre le solvant (eau ou solvant organique), des sources des éléments T nécessaires à l'édification de la charpente (Si, Al, P, Ga,...), un agent "minéralisateur" ou mobilisateur (anion hydroxyde ou fluorure) et souvent dans plusieurs cas une empreinte organique qu'on appelle agent structurant ou "template".

L'édification de la charpente microporeuse s'effectue autour de l'agent structurant qui se retrouve, généralement, occlus dans la porosité du matériau final sauf dans quelques cas rares tel que la VPI-5 [72], où le produit final de synthèse ne contient pas l'espèce organique. La mise en solution des éléments T généralement introduits sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes est réalisée grâce à l'agent minéralisateur. L'utilisation d'ions hydroxydes dans les synthèses de zéolithes assure à la solution un pH élevé (pH>10) qui permet la polycondensation des espèces silicates et aluminates.

III.1. PRINCIPAUX FACTEURS INFLUANT SUR LA SYNTHESE

Les aluminophosphates sont formés par un enchaînement de tétraèdres AlO_4^- et PO_4^- liés par des ponts oxygène. Le réseau résultant de cet enchaînement est électriquement neutre. Il cristallise en présence d'un agent structurant, en général une amine, et s'organise autour de lui. La structure obtenue dépend de la distribution de charge, la taille et la forme géométrique de l'agent structurant.

A ce jour, il existe de nombreux paramètres jouant un rôle dans la synthèse de ces matériaux et les phases obtenues :

- **Nature et rôle des agents structurants**

Les agents structurants sont les espèces chimiques autour desquelles s'édifie la charpente zéolithique et qui sont donc à l'origine de la porosité de ces matériaux; ils peuvent être de nature minérale ou organique.

Les premières synthèses de zéolithes en laboratoires ont été réalisées en présence de cations minéraux (alcalins, alcalino-terreux), ce qui a permis d'obtenir des matériaux dont le rapport Si/Al était relativement faible ($1 < \frac{Si}{Al}$Si/ Al < 5). Les cations employés ont un double rôle: d'une part, ils favorisent la formation plus ou moins spécifique de certaines unités structurales rencontrées dans les zéolithes (cage cancrinite, cage sodalite, unité d6r… [73,74]). D'autre part, ils compensent la charge négative de la charpente dans le cas des zéolithes, lorsque celle-ci contient des hétéro éléments dont la valence est différente de celle du silicium.

C'est en 1967 que Barrer [75] et ses collaborateurs effectuent la première synthèse hydrothermale en présence d'une molécule organique. L'emploi d'espèces organiques sera à l'origine de la découverte de nombreuses nouvelles structures, et cette pratique est largement répandue aujourd'hui.

- ✓ Un agent structurant peut conduire à différentes structures (le tétraéthylammonium peut former des structures de type $AlPO_4$-18 ou $AlPO_4$-34),

- ✓ Différents agents structurants avec des tailles et des formes différentes peuvent mener à la même structure (l'agent structurant de l'$AlPO_4$-5 peut être le tétrapropylammonium, le tri-n-propylamine ou 23 autres amines),
- ✓ Enfin, certaines structures sont obtenues sans agent structurant.

III.1.1 Synthèse milieu fluorure

L'utilisation de l'anion fluorure comme agent minéralisateur des sources de silice ou d'alumine, autorise des pH de synthèse moins élevés et le réseau minéral résulterait de l'hydrolyse et de la polycondensation de complexes fluorés. Notons cependant que l'anion fluorure, parallèlement à son rôle de minéralisateur, peut jouer un rôle de structurant. Il stabilise notamment les unités de type double cycle à 4 tétraèdres du clathrasil octadécasil de type AST [76].

L'introduction de ces anions F^- dans les milieux de synthèse des matériaux de type AlPO et SAPO est intéressante car ils jouent des rôles très variés et complexes lors de la synthèse. Le fluor se retrouve en effet incorporé dans la charpente de la plupart de ces matériaux synthétisés en milieu fluoré. Il semble donc qu'à côté de son rôle de minéralisateur, le fluor participe à l'élaboration même de la structure du matériau et a donc une influence sur la nature de la phase formée. Dans le tableau ci-dessous, nous relevons après examen des différentes structures obtenues en présence d'anions fluorures.

Tableau III.1.1 : Principales phases préparées en présence d'anion fluorure

Matériau	Références
SAPO-11	Liu, Y., X. Cui, et coll., 2014 [77]
$GaPO_4$-CLO	Estermann et coll., 1991 [78]
$GaPO_4$-LTA	Merrouche et coll., 1992 [79]

Par conséquent, nombreux sont les autres facteurs qui peuvent influer sur la structure [80,81] :

- La température et la durée de cristallisation
- La source d'aluminium (pseudo-bœhmite, isopropoxyde d'aluminium ou l'aluminate de sodium)
- La source de phosphore (en général l'acide ortho phosphorique ou phosphorique H_3PO_3)
- La nature des réactifs et la composition du mélange de départ
- Rôle de l'hétéro élément

Le résultat d'une synthèse dépend en partie du rapport $\frac{Si}{Al}$ dans le gel réactionnel. La présence d'hétéro élément (autres que le silicium ou l'aluminium) peut orienter la synthèse et favoriser la formation de structures impossibles à obtenir en leur absence. La nature de l'hétéro atome associé au silicium peut donc exercer un véritable rôle directeur de structure.

C'est le cas du zinc ou du béryllium, par exemple, qui permettent la cristallisation de topologies différentes de celles obtenues en milieu (Si, Al), en formant des cycles à 3T qu'ils occupent ensuite préférentiellement [82]. C'est ainsi qu'ont été découverts le zincosilicate VPI-7 (VSV) [83] et le béryllosilicate OSB-1 (OSO) [84]. D'autres hétéro éléments tels que le bore ou le gallium ont permis l'obtention de solides inédits tels que le borosilicate RUB-13 (RTH) [85] ou le gallosilicate TNU-1 (CGS) [86].

- La quantité d'eau
- L'ajout de germes
- Le pH (par ajout d'acide chlorhydrique)
- L'agitation
- La présence d'agent "co-structurant" ou l'agent minéralisateur

L'agent minéralisateur est l'espèce chimique qui rend possible la formation d'une phase solide organisée à partir d'une phase solide non organisée. Le principal rôle du minéralisateur est d'augmenter la concentration des espèces solubles et par conséquent la sursaturation de la solution.

Les agents minéralisateurs utilisés sont les ions hydroxydes (OH^-) et fluorures (F^-). L'ion fluorure a permis la synthèse de la zéolithe Silicalite-1 lors de son emploi pour la première fois par Flanigen en 1978 [87]. La mise au point de la méthode "fluorure" et sa généralisation est cependant à mettre au crédit de Guth et son travail réalisé au Laboratoire de Matériaux Minéraux [88]. Son équipe de recherche parvient notamment à synthétiser une série de zéolithes de topologie MFI dont certaines en milieu F^-, et en présence de tétrapropylammonium [89]. Les conséquences de cette nouvelle méthode en synthèse hydrothermale sont multiples. L'ajout d'ions fluorures (par exemple sous forme d'acide fluorhydrique HF) entraine une diminution du pH des milieux réactionnels (passant à des valeurs comprises entre 5 et 9, alors qu'en présence de l'ion hydroxyde le pH se situe entre 9

et 12). Dans ces conditions, la concentration des éléments T est plus faible et les durées de cristallisation plus longues. On obtient ainsi généralement des cristaux plus grands et comportant moins de défauts [88,90]. Un autre avantage de la méthode fluorure est d'autoriser, en raison du pH faible, l'introduction dans le milieu de synthèse de structurants organiques peu ou pas stables en milieu basique.

L'ion fluorure possède également un effet structurant sur les unités de construction composites d4r (double-cycle à 4 tétraèdres). Dans de nombreux matériaux contenant des unités d4r, les ions fluorures se retrouvent occlus à l'intérieur de ces unités, jouant ainsi un rôle stabilisateur de ces dernières [91-94].

III.2. Schéma de synthèse

La synthèse de ces matériaux est réalisée dans des conditions hydrothermales sous pression autogène à une température comprise entre 100 et 150°C. Le procédé de préparation du gel réactionnel utilisé lors des synthèses d'aluminophosphates est inspiré des travaux de Professeur Hasnaoui [71] et Melle BELLATRECHE Salima [95] ainsi Flanigen et coll [96] est représenté dans la figure III.2.

Après homogénéisation, le mélange réactionnel contenu dans un pot en téflon (ou polytétrafluoroéthylène, PTFE) est placé dans un autoclave. La cristallisation a alors lieu à des températures fixes ou variables sur une durée de 2 à 7 jours. La poudre obtenue est ensuite lavée, séparée par centrifugation et séchée à l'étuve (100°C) pendant une nuit. A cette étape, le matériau est appelé issu de synthèse. Une dernière étape, la calcination à température élevée, permet d'obtenir les composés poreux après départ de l'agent structurant.

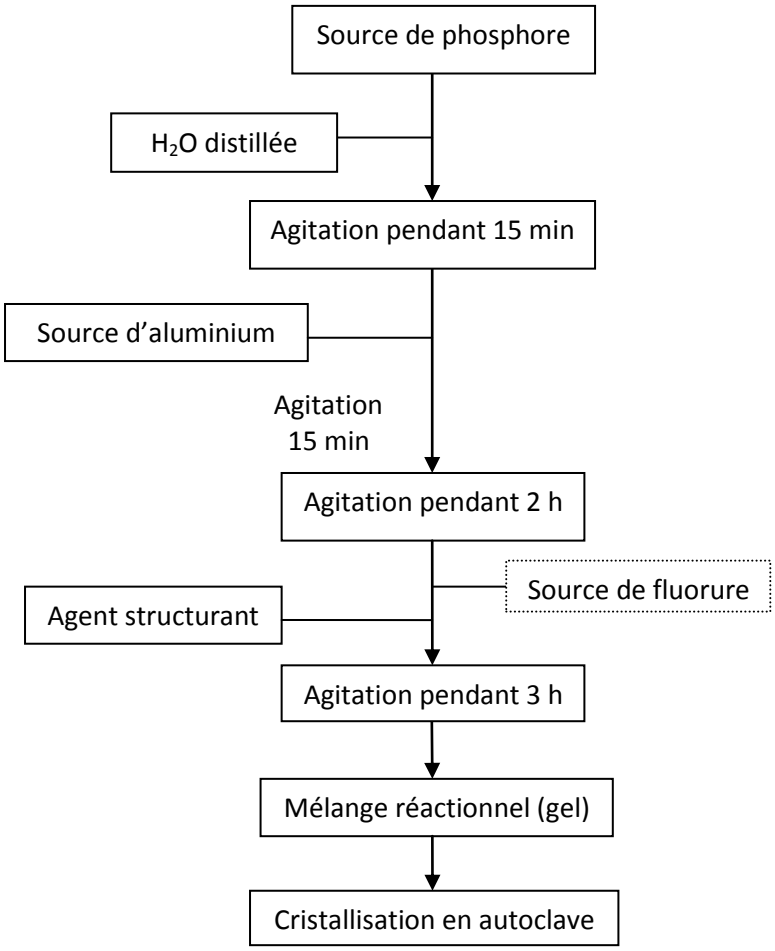


Figure III.2 **:** Procédé de préparation du gel réactionnel des AlPO [Flanigen et coll]

REFERENCES BIBLIGRAPHYQUES CHAPITRE I :

[1] Encyclopédia Universalis, France S.A. (1996).

[2] A.F. Cronsted, Akad. Handl. Stockholm 18, 120 (1756).

[3] A. Damour, Ann. Mines. 17, 191 (1840).

[4] H. Eichhorn, Ann. Phys. Chem. (Poggensdorf) 105, 130 (1858).

[5] G. Friedel, Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristallogr. 19, 94 (1896).

[6] F. Granjean, C. R. Acad. Sci. 149, 866 (1909).

[7] H. de Sainte Claire Deville, C. R. Acad. Sci. 54, 324 (1862).

[8] R.M. Barrer, J. Chem. Soc., 1267 (1951).

[9] R.M. Barrer, J. Chem. Soc., 2158 (1948).

[10] C. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, Atlas of Zeolite Framework Types Fith Revised Edition, Elsevier Science, B.V. (2001).

[11] W.M. Meier, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry Ed. (1968).

[12] J.M. Thomas, Angew. Chem. Int. Ed. 38, 3588 (1999).

[13] R.M. Milton, U.S. Patent. 1,882, 243 (1959).

[14] T.B. Reed, D.W. Breck, J. Am. Chem. Soc. 78, 5972 (1956).

[15] R.M. Barrer, P.J. Denny, J. Chem. Soc., 971 (1961).

[16] F. Delprato, L. Delmotte, J.L. Guth, L. Huve, Zeolites 10, 546 (1990).

[17] C.C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R.F. Lobo, K.J. Balkus, M.E. Davis, Nature 381, 295 (1996).

[18] D.M. Dibby, M.P. Dale, Nature 317, 157 (1985).

[19] A. Kupperman, S. Nadimi, S. Oliver, G.A. Ozin, J.A. Garces, M.M. Olken, Nature 365, 239 (1993).

[20] R.E. Morris, S.J. Weigel, Chem. Soc. Rev. 26, 309 (1997).

[21] E.M. Flanigen, R.L. Patton, U.S. Patent 4, 073,864 (1978).

[22] J.L. Guth, H. Kessler, R. Wey, Stud. Surf. Sci. Catal 28, 121 (1986).

[23] L.L. Ames, Am. Miner. 45, 689 (1960).

[24] M.W. Schoonover, M.J. Cohn, Topics Catal. 13, 367 (2000).

[25] G. Scacchi, M. Bouchy, J.F. Foucaut, O. Zahraa, Cinétique et Catalyse, Tec & Doc, Paris (1996).

[26] A.G. Oblad, Oil and Gas 70, 84 (1972).

[27] N.Y. Chen, W. Garwood, J. Catal. 52, 453 (1978).

[28] S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen 104, 1146 (1982).

[29] Handbook of Chemistry and Physics, 70th Ed., CRC Press. Inc., F187 (1990).

[30] W. Löwenstein, Am. Miner. 39, 92 (1954).

[31] S. Qiu, W. Pang, H. Kessler, J.L. Guth, Zeolites 9, 440 (1989).

[32] H. Qisheng, X. Ruren, Chem. Commun, 783 (1990).

[33] S. Oliver, A. Kuperman, G.A. Ozin, Angew. Chem. Int. Ed. 37, 46 (1998).

[34] J.M. Bennett, W.J. Dytrych, J.J. Pluth, J.W. Richardson, J.V. Smith, Zeolites 6, 349 (1986).

[35] A. Tuel, V. Gramlich, C. Baerlocher, Micropor. Mesopor. Mater. 56, 119 (2002).

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

[37] E.M. Flanigen, B.M. Lok, R.L. Patton, S.T. Wilson, Pure & Applied Chemistry, 1351 (1986).

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

[39] Borade, R. B. and A. Clearfield. Journal of Molecular Catalysis 88: 249-266 (1994).

[40] Wu, Q., I. Nartey Oduro, et al. Microporous and Mesoporous Materials 218: 24-32 (2015).

[41] Sharifi Pajaie, H. and M. Taghizadeh. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 24: 59-70 (2015).

[42] Danilina, N., F. Krumeich, et al. Journal of Catalysis 272(1): 37-43 (2010).

Rapport-Gratuit.com

[43] Buchholz, A., W. Wang, et al. Microporous and Mesoporous Materials 57: 157–168 (2003).

[44] Witte, B. D., j. Patarin, et al. Microporous Materials 10: 189-198 (1997).

[45] Yang, X., Z. Xu, et al. Chinese Journal of Catalysis 28(3): 187-189 (2007).

[46] V.Spinacé, E. and D. Cardoso. Elsevier Science Inc (1997).

[47] Li, Z., J. Martínez-Triguero, et al. Journal of Catalysis 329: 379-388 (2015).

[48] Aghaei, E. and M. Haghighi. Powder Technology 269: 358-370 (2015).

[49] Liu, Y., X. Cui, et al. Microporous and Mesoporous Materials 198: 230-235 (2014).

[50] Kim, M. Y., K. Lee, et al. Journal of Catalysis 319: 232-238 (2014).

[51] Junaidi, M. U. M., C. P. Leo, et al. Fuel Processing Technology 118: 125-132 (2014).

[52] Han, L., Y. Liu, et al. Microporous and Mesoporous Materials 194: 90-96 (2014).

[53] Chellappa, T., M. J. F. Costa, et al. Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences 62(3) (2014).

[54] Liu, M., W. Wu, et al. Microporous and Mesoporous Materials 181: 132-140 (2013).

[55] Mostad, H. B., M. St~Scker, et al. Applied Catalysis A: General ELSEVIER 144: 305-317 (1996).

[56] Lutz, W., R. Kurzhals, et al. Microporous and Mesoporous Materials 132(1-2): 31-36 (2010).

[57] López, C. M., V. Escobar, et al. Catalysis Today 133-135: 120-128 (2008).

[58] Franco, M. J., j. Pdrez-Pariente, et al. ZEOLITE 12 (1992).

[59] Liu, P., J. Ren, et al. Catalysis Communications 9 (9): 1804-1809 (2008).

[60] Marguerite Briend, A. Lamy, et al. ZEOLITES 13: 201-211 (1993).

[61] Zhang, S., S.-L. Chen, et al. Applied Catalysis A: General 332 (1): 46-55 (2007).

[62] L.Marchesea, b.A.Fracheb, et al. Microporous and Mesoporous Materials (1999).

[63] L.Sierra, J.Patarin, et al. Microporous Materials 10: 19-35 (1997).

[64] P.P.Man, M.Briend, et al. ZEOLITE 11: 563-572 (1991).

[65] LOK B.M., MESSINA C.A., PATTON R.L., GAJEK R.T., CANNAN T.R., et FLANIGEN E.M., J. Am. Chem. Soc., 106, 6092 (1984).

[66] FLANIGEN E.M., LOK B.M., PATTON R.L. et WILSON S.T., dans "New Developments in Zeolite Science and Technology", (Murakami Y. et coll., eds.), Elsevier, Amsterdam, p. 103 (1986).

[67] CHIPPINDALE, A.M. et WALTON, R.I., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 2453 (1994).

[68] BOND A.D., CHIPPINDALE A.M., COWLEY A.R., READMAN J. E. et POWELL A.V., Zeolites, 19, 326 (1997).

[69] HSU K.F. et WANG S.L., Inorg. Chem., 39, 1773 (2000).

[70] BU X., FENG P. et STUCKY G.D., Science, 278, 2080 (1997).

[71] Thèse du Professeur Mohammed Abdelkrim HASNAOUI. Synthèse et caractérisation des métallophosphates microporeux cristallisés en utilisant les acides aminés en tant qu'agents structurants. Thèse présentée pour l'obtention du grade de Docteur d'État en Chimie. Université d'Oran 1. Faculté des sciences - Département de Chimie (2006).

[72] DAVIS M.E., SALDARRIAGA C., MONTES C., GARCES J. et CROWDER C., Nature, 331, 698 (1988).

[73] E.M. Flanigen, Adv. Chem. Ser. 121, 119 (1973).

[74] R .M. Barrer, Zeolites 1, 130 (1981).

[75] R .M. Barrer, P.J. Denny, E.M. Flanigen, U.S. Patent 3, 306, 922 (1967).

[76] CAULLET P., GUTH J.L., HAZM J., LAMBLIN J.M. et GIES H., Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 28, 345 (1991).

[77] Liu, Y., X. Cui, et al., Microporous and Mesoporous Materials 198: 230-235 (2014).

[78] ESTERMANN M., McCUSKER L.B., BAERLOCHER Ch., MERROUCHE A. et KESSLER H., Nature, 352, 329 (1991).

[79] MERROUCHE A., PATARIN J., KESSLER H., SOULARD M., DELMOTTE L., GUTH J.L., JOLY J.F., Zeolites, 12, 226 (1992).

[80] A.F. Cronstedt, Akad. Handl. Stockholm 18, 120 (1756).

[81] J. Rouquérol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D. H. Everett, J.H. Haynes, N. Pericone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, Pure Appl. Chem. 66, 1739 (1994).

[82] M.A. Camblor, M.E. Davis, J. Phys. Chem. 98, 13151 (1994).

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

[83] M.J. Annen, M.E. Davis, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1175 (1991).

[84] A.K. Cheetham, H. Fjellvag, T. E. Gier, K.O. Kon gshaug, K.P. Lillerud, G. D. Stucky, Proceedings of the 13th Int. Zeol. Conf., Mont pellier, France, 158, Stud. Surf. Sci. Cat al. 135, Eds. A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Vedrine, Elsevier, Amsterdam (2001).

[85] S. Vortmann, B. Marler, H. Gies, P. Daniels, Micropor. Mater. 4, 111 (1995).

[86] S.B. Hong, S.H. Kim , Y.G. Kim, Y.C. Kim, P.A. Barrett , M.A. Camblor, J. Mater. Chem. 9, 2287 (1999).

[87] E.M. Flanigen, J.M. Bennett, R.W. Grose, J.P. Cohen, R.L. Patton, R.M. Kirchner, J.V.S mith, Nature 271, 512 (1978).

[88] J.L. Guth, H. Kessler, R. Wey, Proceedings of the 7th Int. Zeol. Conf., Tokyo, Japan, Stud. Surf. Catal. 28, Eds. Y. Murakami, A. Iijima, J.W. Ward, Kodansha Elsevier, Amsterdam, 121 (1986).

[89] Z. Gabelica, J.L. Guth, Angew. Chem. Int. Ed. 101, 60 (1989).

[90] J.M. Chezeau, L. Delmotte, J.L. Guth, Z. Gabelica, Zeolites 11, 598 (1991).

[91] P. Caullet, J.L. Guth, J. Hazm, J.M. Lamblin, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 28, 345 (1991).

[92] T. Blasco, A. Corma, M. J. Diaz-Cabanas, F. Rey, J.A. Vidal-Moya, C.M. Zicovich Wilson, J. Phys. Chem. B 106, 2634 (2002).

[93] A. Corma, M.T. Navarro, F. Rey, J. Rius, S. Valencia, Angew. Chem. Int Ed. 40, 2277 (2001).

[94] A. Corma, M. Puche, F. Rey, G. Sankar, S.J. Teat, Angew. Chem. Int. Ed. 42, 1156 (2003).

[95] Thèse de Melle BELLATRECHE Salima. Préparation et fonctionnalisation de la SAPO-34 isostructurale à la chabazite. Application à la photodégradation de molécules organiques. Thèse présentée pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences. Option : chimie des matériaux. Université d'Oran 1. Faculté des sciences - Département de Chimie (2017).

[96] E.M. Flanigen, B.M. Lok, R.L. Patton, S.T. Wilson, dans Proceedings of the 7th International Zeolite Conference, Y. Murakami et coll., Eds. Elsevier, Amsterdam, 103 (1986).

[97] M.R. Gelsthorpe, C.R. Theocharis, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 781 (1986).

Chapitre II

Utilisation des liquides ioniques LI dans la synthèse des matériaux microporeux

INTRODUCTION :

L'objectif d'une grande partie de ce travail est d'utiliser des liquides ioniques LI (produits commerciaux), pour préparer des solides microporeux apparentés aux zéolithes, d'où le nom de synthèse ionothermale. Ces produits ont l'avantage de jouer un double rôle puisqu'ils peuvent être utilisés en tant que (structurants et solvants au même temps.

Depuis deux décennies, les liquides ioniques appelés : (LI) sont devenus des solvants incontournables dans des domaines variés tels que la synthèse organique [1], la catalyse [2-4], les matériaux [5], les techniques de séparations [6,7], l'électrochimie [8] et la biotechnologie [9] initialement développés pour leurs propriétés électrochimiques expliquées plus tard dans ce chapitre.

Ces milieux ont été utilisés comme solvants de réaction à partir des années 80 et depuis, l'intérêt pour ce type de composés ne cesse de croître. Cet essor s'explique notamment par la nécessité de mettre au point des procédés plus respectueux et avantageux à l'environnement.

Cependant, beaucoup de chimistes ont considéré les LI comme une gamme de solvants supplémentaire mise à leur disposition alors que ces composés présentent des propriétés spécifiques du fait de leur composition, leur coût élevé et récemment, certains spécialistes tels que le Dr Welton, ont évoqué les problèmes de solvatation pouvant intervenir dans les LI et de nombreuses études physico-chimiques ont permis de mieux appréhender les propriétés spécifiques de ces solvants.

Les LI ont dans un premier temps été définis par les paramètres de classification classiques des solvants organiques (propriétés acido-basiques, pouvoir coordonnant, polarité). Puis l'étude de leur structure à l'état solide et liquide par diffusion de neutrons, diffraction des rayons X, résonance magnétique nucléaire, … ainsi que leur modélisation théorique ont démontré que ces milieux présentent une très grande organisation en réseaux 3D et sont constitués de microdomaines polaires et apolaires. Ces résultats récents ont mis en évidence la nécessité d'étudier de façon approfondie les LI et les utiliser dans la synthèse des matériaux microporeux.

En effet, de par leur nature, les LI peuvent donner lieu à :

- Des interactions entre ions et réactifs, en particulier la possibilité de former des interactions avec les substrats insaturés.
- Une auto-organisation et une structuration en micro domaines pouvant générer des « nanoréacteurs » dont les propriétés seraient ajustables par variation de la nature du LI.

Les LI pourraient alors jouer le rôle de moule supramoléculaire lors de la synthèse de nos matériaux.

Par définition, un solvant est une substance, liquide à sa température d'utilisation, qui a la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans lui-même se modifier. De nombreux solvants présentent des risques pour la santé, ce qui est d'autant plus inquiétant que les études de l''Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) confirme que la population est de plus en plus exposée à des solvants nocifs et dangereux.

Les solvants peuvent être classés en fonction du type de liaisons chimiques qu'ils mettent en jeu (Figure 1):

- Les liquides moléculaires dans lesquels interviennent seulement des liaisons covalentes.
- Les liquides ioniques où prédominent les interactions ioniques.
- Les liquides atomiques tels que le mercure ou les alliages d'alcalins liquides, siège de liaisons métalliques. (amalgame Na-K liquide à température ambiante)

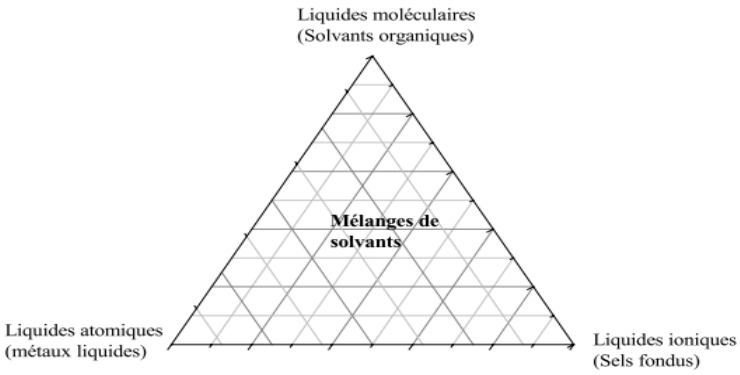


Figure 1. Classification des solvants selon le type de liaisons chimiques mis en jeu.

Les chercheurs se sont orientés vers les LI à la quête de solvants capables de dissoudre un grand nombre de composés organiques ou inorganiques mais présentent des effets de solvants particuliers par rapport aux solvants organiques classiques d'où le nom de solvants spécifiques. Leurs propriétés physico-chimiques telles que leur grande stabilité thermique, leur bonne conductivité électrique, leur viscosité raisonnable, leur large domaine liquide, leur faible tension de vapeur, leur haute conductivité thermique, en font un milieu réactionnel très intéressant pour la chimie verte permettant notamment de travailler à haute température avec de bonne dispersion de la chaleur [10].

De plus, les propriétés physiques et chimiques des LI sont modifiables par variation des combinaisons anion/cation et ils sont souvent considérés comme des solvants modifiables [11,12]. Cela a permis de concevoir des systèmes adaptés à des applications variées (batteries thermiques, électrochimie, synthèse organique, inorganique et enzymatique, catalyse...) mais également d'ajuster les propriétés physico-chimiques des LI en fonction des besoins [13].

Après avoir présenté les LI, leurs caractéristiques générales et leurs propriétés de solvants, ce chapitre bibliographique traitera l'utilisation des LI en tant que solvants et structurant dans les synthèses des matériaux poreux.

La stratégie et la méthodologie des travaux entrepris pour étudier ces matériaux seront également exposées.

I. GENERALITES SUR LES LI

I.1. Définition des LI

Les liquides ioniques (LI) sont des sels liquides se différenciant de l'ensemble des sels fondus par une température de fusion inférieure à 100°C (arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition de l'eau) mais un grand nombre d'entre eux sont liquides à température ambiante (Figure I.1.1). Les LI sont constitués d'un cation le plus souvent organique associé à un anion organique ou inorganique et les combinaisons cations/anions possibles sont très nombreuses ($>10^6$) et en constante évolution [12].

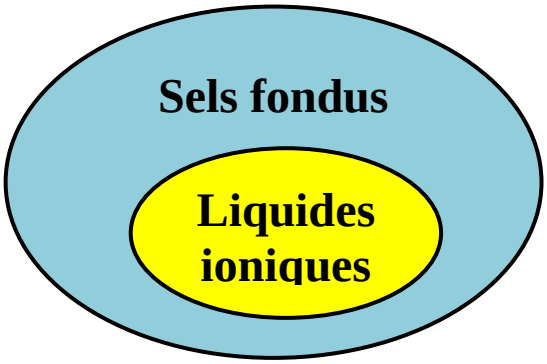


Figure I.1.1 : Les LI, un sous-ensemble des sels fondus.

Les cations rencontrés sont généralement volumineux et dissymétriques. Les plus classiques sont des ammoniums ou phosphoniums quaternaires, tels que les tétraalkylammoniums ou tétraalkylphosphoniums mais de nombreux LI sont à base de systèmes hétéroaromatiques comme les alkylpyridiniums, les triazoliums ou encore des alkylpyrrolidiniums. Dans notre cas, on a utilisé ceux qui sont les plus étudiés et qui sont les sels d'imidazoliums diversement substitués sur les atomes d'azote et de carbone. La figure I.1.2 montre les différents cations des LI.

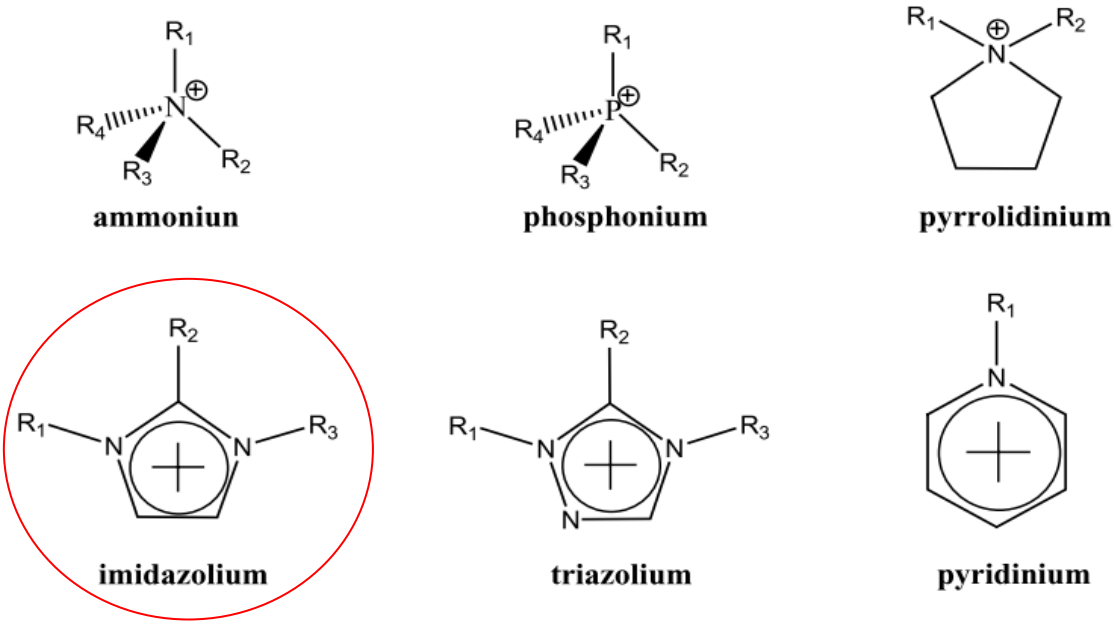


Figure I.1.2 : Les cations les plus utilisés des LI. [14]

L'anion Cl^- mis en œuvre dans notre thèse est inorganique mais il existe différents autres anions inorganiques ou organiques résumés dans le tableau I.1. Les anions

tétrafluoroborate (BF_4^-) et hexafluorophosphate (PF_6^-) très utilisés en chimie organique ou organométallique pour conférer une solubilité recherchée aux espèces ioniques sont à la base de très nombreux sels liquides. Pour ce qui est des anions organiques, les anions fluorés ($CF_3CO_2^-$) sont très intéressants notamment en catalyse organométallique. Les dérivés sulfoniques : $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$ et $(CF_3SO_2)_3C^-$ sont également très étudiés pour leur stabilité thermique et leur pouvoir faiblement coordonnant.

Tableau I.1 **:** Quelques exemples d'anions de LI [15].

Anions inorganiques	**Anions organiques**
F^-, Cl^-, Br^-, I^-, BF_4^-, PF_6^-, SbF_6^-, AsF_6^-, NO_3^-, ClO_4^-, $Al_xCl_{(3x+1)}^-$, $Al_xEt_xCl_{(2x+1)}^-$, $CuCl_2^-$, $AuCl_4^-$, $ZnCl_3^-$, $SnCl_3^-$	$CH_3CO_2^-$, $CH_3SO_4^-$, $C_6H_5SO_3^-$(=OTs), $CF_3CO_2^-$, $C(CF_3SO_2)_3^-$, $CF_3SO_3^-$(=OTf), $N(SO_2CF_3)_2^-$(=NTf_2), BR_4^-, R_3BOH^-

I.2. Historique

Le nombre de publications portant sur les liquides ioniques a augmenté de façon quasi exponentielle (Figure I.2). L'engouement que suscitent ces produits, sortis de l'ombre depuis les années 70 va plus loin que la simple curiosité scientifique. Ces sels ont la particularité d'être à l'état liquide à température ambiante. De fait, ils constituent une nouvelle classe de solvants dont les propriétés intéressent de plus en plus les industriels [16].

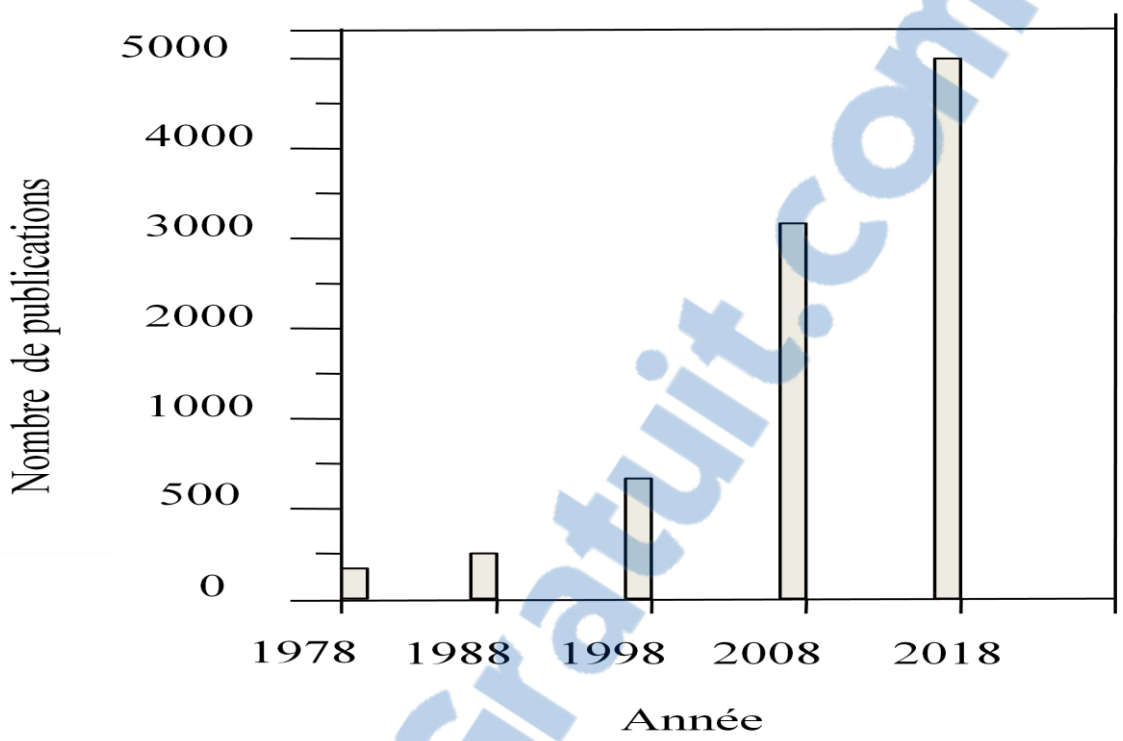
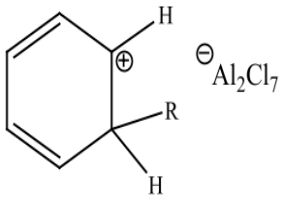


Figure I.2 : Croissance mondiale en nombre des publications sur les liquides ioniques. [17]

La description du premier LI date du milieu du 19ème siècle. Lors de la réaction de Friedel et Craft entre le benzène et le chlorométhane catalysée par un acide de Lewis, $AlCl_3$, une seconde phase apparaît sous la forme d'une « huile rouge ». La structure de ce composé sera identifiée plus tard par le Pr. Jerry Atwood à l'université du Missouri grâce à l'apparition de la RMN et correspond au complexe intermédiaire, jusqu'alors présupposé, de la réaction de Friedel et Craft : le sel d'heptadichloroaluminate **1**.



1

Rapport-Gratuit.com

Des sels liquides de nitrate d'alkylammoniums furent ensuite découverts au début du 20ème siècle en particulier le nitrate d'éthylammonium par Walden en 1914 [18] dont le point de fusion est de 12°C. Ces découvertes furent le début des LI tels qu'ils sont connus à ce jour.

Un programme sera lancé pour développer ce type de composés dans des applications comme les liquides de propulsion des fusils marins et de l'artillerie navale et débouchera sur la découverte de nitrates plus complexes et la prise de nombreux brevets [19].

Dans les années soixante, le développement des LI sera relancé par la mise en évidence par le Pr. John Yoke à l'université d'état de l'Oregon de la formation d'un liquide résultant du mélange de deux solides, le chlorure de cuivre et le chlorure d'alkylammonium selon l'équation [1] : $CuCl_{(s)} + Et_3NHCl_{(s)} \rightarrow Et_3NHCuCl_{2(l)}$

De nombreux LI de cette forme seront alors développés mais aucun n'aboutira à des applications particulières excepté en spectroscopie. Par la suite, de nouveaux composés, appelés « clathrates liquides », seront mis au point par le Pr. Jerry Atwood et son groupe à l'université d'Alabama dans les années 70 par association de différents sels avec un alkyl aluminium conduisant à la formation à haute température de composés d'inclusion avec une ou plusieurs molécules aromatiques :

$$M[Al_2(CH_3)_6X] + n\ \text{Aromatiques} \leftrightarrow M[Al_2(CH_3)_6X].n\text{Aromatiques}$$

Ces clathrates liquides furent brevetées pour la liquéfaction du charbon et l'extraction du pétrole des schistes bitumineux. Mais dès le début des années 60, l'US Air Force Academy en collaboration avec la National Science Foundation lance un vaste projet de recherche initié par le Dr Lowell King puis repris par les Dr John Wilkes et Dr Richard Carlin visant à améliorer les caractéristiques des électrolytes de batteries thermiques constitués de sels dechlorures fondus, généralement le mélange eutectique LiCl-KCl (température de fusion de 355°C), afin d'en abaisser le point de fusion. La recherche se concentre tout d'abord sur le développement de systèmes à base de chlorures alcalins et de chlorure d'aluminium. Les premiers travaux s'attachent à la caractérisation physico-chimiques de tels mélanges, en particulier $NaCl/AlCl_3$, qui se révèlent être des systèmes relativement complexes et qui seront utilisés en tant qu'électrolytes de batteries thermiques. Puis de nouveaux cations organiques

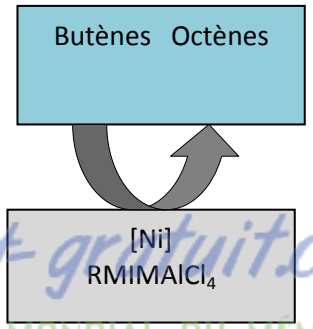
moins sensibles à la réduction électrochimique, en particulier le mélange de chlorure d'aluminium et d'un halogénure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium seront mis au point. Ces LI à base de chloroaluminates sont hydrolysables et conduisent à la formation de gaz corrosif (HCl) d'où la recherche de nouveaux anions qui aboutira dans les années 1990 à l'élaboration des sels de dialkylimidazolium associés aux anions tétrafluoroborates, hexafluorophosphates, nitrates, sulfates et acétates par métathèse d'anions avec les sels d'argent correspondants [17]. Une très grande gamme de LI de ce type fut alors développée à l'US Air Force par le Pr Mike Zaworotko et le Dr Joan Fuller [20].

Ce n'est qu'au début des années 1990 que les LI furent utilisés comme solvants [21, 22]. Depuis ils sont utilisés dans de nombreux domaines tels que la synthèse organique, la catalyse, la spectroscopie, l'électrochimie, l'extraction, la séparation ou encore la préparation de nanomatériaux.

Dans la dernière décennie, les nombreuses applications des LI ont été motivées par le besoin de solvants compatibles avec l'environnement et signalons que de nombreux industriels : BASF (Allemagne), GlaxoSmithKline (RU), Merck (Allemagne), SASOL (Afrique du Sud), Novartis (Allemagne), Strata Technology Ltd (RU), Arkema et l'IFP (France) développent actuellement des procédés exploitant cette technologie nouvelle.

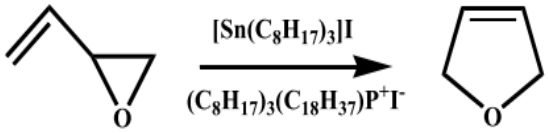
Actuellement seulement 3 procédés basés sur les LI sont exploités à notre connaissance.

1) Le procédé DifasolTM (1995, IFP-Axens) : La dimérisation des butènes dans les LI à base de chloroaluminates est réalisée avec de bonnes conversions (70% de conversions du butène) et des sélectivités (95% de sélectivité en octène) 5 fois supérieures au procédé existant. La transposition de cette réaction dans les LI permet le recyclage du catalyseur à base de nickel immobilisé dans la phase LI, la récupération aisée des produits en fin de réaction et la diminution des volumes réactionnels [23].

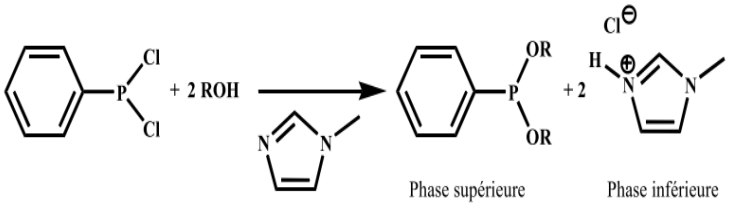


Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MEMOIRES

2) La synthèse du 2,5-dihydrofurane est conduite dans un iodure de phosphonium. (1995, Eastman Chem Co) [24] Ce LI apolaire ainsi que l'acide de Lewis ont, dans ce cas, été choisis du fait de leur grande solubilité dans l'heptane permettant leur séparation en fin de réaction [25].



3) Le procédé BASILTM (2003, BASF) : Le remplacement de la triéthylamine par l'imidazole comme base dans la synthèse de phosphites a considérablement simplifié le procédé existant. En effet, le cation imidazolium ainsi formé pendant la réaction décante spontanément et permet une récupération plus aisée des produits de réaction [26].



Le développement de ces procédés a considérablement encouragé l'utilisation des LI en démontrant leur intérêt comme solvants dans l'industrie et de nombreux LI sont actuellement commerciaux [27].

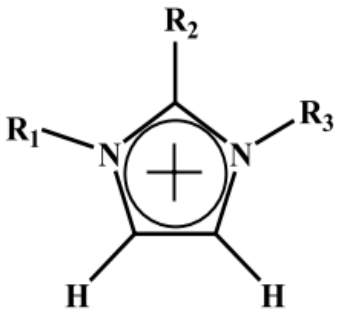
I.3. Nomenclature et acronymes des LI

La dénomination des cations imidazolium ($R_1R_2R_3IM$) utilisés par la suite est présentée dans le tableau suivant :

Tableau I.3 : Nomenclature utilisée pour la dénomination des cations imidazoliums. [28]

Nom du cation	Acronyme	R_1	R_2	R_3
1-éthyl-3-méthylimidazolium	EMIM	CH_3	H	C_2H_5
1-buthyl-3-méthylimidazolium	BMIM	CH_3	H	C_4H_9

1-hexyl-3-méthylimidazolium	HMIM	CH_3	H	C_6H_{13}
1-octyl-3-méthylimidazolium	OMIM	CH_3	H	C_8H_{17}
1-décyl-3-méthylimidazolium	DMIM	CH_3	H	$C_{10}H_{21}$
1,3-dibutylimidazolium	BBIM	C_4H_9	H	C_4H_9
1-butyl-2,3-diméthylimidazolium	BMMIM	CH_3	CH_3	C_4H_9



Les anions (X) bis(trifluorométhanesulfonyl)imides et trifluoromethylsulfonate seront désignés par NTf_2 et OTf respectivement.

I.4. Propriétés singulières des Liquides Ioniques

Des propriétés bien sélectives permettent de distinguer les LI des sels fondus ordinaires.

Parmi les propriétés les plus importantes on peut citer :

- Les LI sont caractérisés par des températures de fusion plutôt basses. En général les LI à base de pyridinium [29] et d'imidazole [30] deviennent liquides autour de 80°C. Les LI sont aussi connus pour être stables, ainsi que complètement non-volatiles voire à pressions minimes et à hautes températures, jusqu'à celles de leurs décomposition chimique (> 300°C) [31]. Cela étant, cette règle n'est pas dépourvue de quelques exceptions, quelques familles de LI présentent ainsi la possibilité d'une distillation autour de 300°C [27,28]. La température de fusion et de décomposition des LI ne dépend que de la composition moléculaire des ions, elle pourra parfois dépasser les 450°C [29, 33,34].

- Les LI avec leurs capacités de solvatation des produits organiques et inorganiques comparables aux solvants polaires, s'ajoutent à la gamme des solvants et présentent ainsi un grand intérêt du fait de leurs propriétés physico-chimiques particulières.

  On note que certains produits aliphatiques sont uniquement solubles dans les LI. Ils sont aussi notamment utilisés comme solvants dans les réactions biocatalytiques [35].

- A l'exception de toute une famille de LI inflammables appelée énergétique et composée d'ions de nitrate et de picrate, les LI sont en général non-inflammables.

- Les gaz sont en général peu solubles dans les LI, cette solubilité diminue davantage à haute température et elle augmente avec la pression. La composition ionique des LI et surtout celle des chaînes alkyles des cations, joue un rôle important sur la miscibilité des LI dans l'eau et dans tout solvant organique. C'est ainsi que les LI peuvent êtres séparés en deux catégories dites hydrophobes et hydrophiles. Tous les LI rencontrés jusqu'à présent montrent une certaine hygroscopie comme les dérivés d'imidazole, même ceux qui sont hydrophobes peuvent être sensibles à l'eau [36].

  La solubilité de l'eau dans les LI et des LI dans l'eau dépend principalement de la nature de l'anion et des liaisons à pont d'hydrogènes que celui-ci peut former avec l'eau. Les LI comportant l'anion $[OTf]^-$ sont hydrophiles alors que ceux avec l'anion $[NTf_2]^-$ sont hydrophobes [37].

- Les LI sont en général denses et visqueux. Ils ont une viscosité qui peut atteindre dix fois celle des solvants organiques ordinaires, elle peut varier de 30 jusqu'à 10000 cP [12, 29]. La viscosité des LI peut également changer avec la composition moléculaire de l'anion, ainsi qu'elle augmente quasi-linéairement avec la longueur de la chaîne alkyle du cation. La densité des LI est aussi fonction de la nature de l'anion. Elle est aussi une fonction décroissante de la longueur de la chaîne alkyle portée par le cation, comme par exemple pour l'imidazole [38]. La densité des LI à l'exception des tétraalkylborates qui sont moins denses que l'eau, peut varier entre 1 et 1.6 $g.cm^{-3}$. La densité des LI est aussi une fonction décroissante quasi-linéaire de la température [39, 40].

- Les LI ont aussi une conductivité remarquable, spécialement quand ils sont mélangés avec d'autres composés. Par exemple, la conductivité du mélange [LI + eau] peut atteindre 98mS/cm, tandis que les LI non-aqueux atteignent une conductivité maximale de 30mS/cm [41]. Ils ont une grande stabilité électrochimique et peuvent fournir des tensions entre 5-6 V [42], et cela a été exploité dans le domaine des piles à combustibles [43, 44].

- Des expériences d'infrarouge, de Raman ainsi que des expériences de diffusion neutronique, de résonance magnétique et de rayons-X, ont montré que les LI ont une grande capacité d'auto-organisation en couches structurées jusqu'à l'échelle macroscopique. Ces expériences ont même été validées par des calculs théoriques. Bien que souvent appelés solvants verts, certains LI sont toxiques, notamment [45, 46] ceux à base d'anion $[PF_6]^-$ ainsi que ceux à base de cations d'imidazolium. Leur toxicité augmente avec la longueur des chaînes alkyles [47].

Les propriétés physico-chimiques des LI, telles que, la densité, la viscosité et autres, ont été déterminés par plusieurs chercheurs [48-51]:

I.5. Les contraintes dues aux propriétés physico-chimiques des LI

De grandes limitations à l'utilisation des LI entant que solvants soulèvent certains problèmes. Souvent les prix de fabrication et d'utilisation des LI sont un facteur handicapant pour leur développement industriel. De plus, il y a parfois peu de données toxicologiques les concernant et leur purification s'avère difficile [53]. Bien qu'ils soient considérés comme des solvants inertes, de nombreuses études témoignent du contraire [54].

1.6. Domaines d'applications des Liquides Ioniques

Les LI sont devenus largement utilisés dans des domaines allant de l'industrie chimique à l'alimentaire. Citons leurs rôles comme solvants dans des catalyses variées, comme électrolytes dans des batteries [55], et comme matériaux pour dissoudre les pulpes de banane gelées [56]. Certains LI à anions présentant un spin magnétique prononcé, sont particulièrement utilisés entant que liquides magnétiques: par exemple, le composé $[Bmim]^+[FeCl_4]^-$ a une susceptibilité de 40×10^{-6}emu.g^{-1} [57].

Les LI interviennent :

1) Dans les processus de séparation [58]
2) Dans la synthèse des nano-objets comme les nano-fils d'argent [59]
3) Dans le stockage de l'hydrogène [60]
4) Dans la fonctionnalisation des nanotubes de carbones [61] et finalement,
5) En pharmaceutique pour l'extraction des composés cosmétiques et pour isoler et extraire la drogue anti-malaria des plantes.

Les LI sont aussi utilisés pour produire des miroirs liquides [62,63]. Signalons finalement que les LI sont aussi devenus incontournables dans le processus de recyclage et surtout dans les réactions de séparation des composés synthétiques du métal comme la séparation des polymères des déchets plastiques. Cette révolution a permis de sauver des tonnes de composés plastiques recyclés tous les ans.

II. L'utilisation des LI dans la synthèse des matériaux poreux

II.1 Synthèse ionothermale

L'utilisation des LI comme solvants de réaction est en plein essor ces dernières décennies. L'intérêt pour ces nouveaux milieux s'explique par la nécessité de trouver des procédés plus respectueux de l'environnement, les LI étant non-inflammables et très peu volatils et d'explorer de nouveaux domaines de synthèse permettant d'avoir des nouvelles structures et une gammes de matériaux d'ouverture de pores plus importante.

Voici un tableau résumant une revue bibliographique concernant l'utilisation des LI dans la synthèse des matériaux poreux :

Tableau II.1 : Principales phases préparées en milieu ionothermal :

LI utilisé + molécule organique	**Tcris (°C)**	**Duré de cristallisation**	**Phase obtenue**	**Structure formée**	**Réf**	**Année**
[Bmim]Br + TMAOH	180	2-24 h	-	LTA	[64]	2016
[emim]Br	100-140	quelques minutes	ZIF-8	SOD	[65]	2015
[emim]Br+N-methylimidazole	120-200	0.5-4jours	$AlPO_{-34}$	CHA	[66]	2015
[emim]Br + {TMAOH, TEAOH, TPAOH, TBAOH}	160	3 jours	ZnAPOCOAPO	AEL SOD Cristobalite	[67]	2015
[emim]Br , [emmim]Br [bmmim]Br, [hmmim]Br	170	2 h	$AlPO_{4-5}$	AFI AFL	[68]	2014
[emim]Br + HDA	210	1-12h	CoDNL	CHA AEL -CLO	[69]	2014
2-imidazolidone + TMACl	180	9 jours	JIS-13 $ZnPO_4$	-	[70]	2014
ChCl + TEABr + Succinic acid	180	1 h	$FeAlPO_{-5}$	AFI	[71]	2013
[edmim]Br	150	20-140 h	$AlPO_{-5}$	AFI	[72]	2013

ChCl + Pentaerythritol	150-180	15-60 min	$SAPO_{-5}$	AFI Cristobalite AST	[73]	2012
ChCl + Urea	180	72 h	AlPO-CJ2 SIZ-2	-	[74]	2012
$[(PMI)PbBr_3]_n$ $[(AMI)PbBr_3]_n$ $[(HMI)PbBr_3]_n$	120	4 jours	-	-	[75]	2011
[emim]Br + HAD	210	2 h	AlPO	DNL-1 Cloverite	[76]	2010
[bmim]Br + Amine (2-MIm, N-MIm, 4-MP)	130-160	1-72 h	$AlPO_{-34}$	CHA	[77]	2010
[bmim]Br + {TMAOH, ChCl, TEACl, TPABr, TBABr, TMAOH}	160	2-10 h	$AlPO_{4-}11$ $AlPO_{4-}5$ $AlPO_{4-}42$	AEL AFI LTA	[78]	2010
[emim]Br , EPB	180	1 h	SIZ-3 SIZ-4	CHA	[79]	2009
[emim]Br, [prmim]Br, [bmim]Br [pmim]Br, [hmim]Br	150-180	2-12 jours	$GaPO_4$	-CLO LTA	[80]	2009
[emim]Br	140-200	5 jours	$AlPO_{-4}$ $GAPO_{-4}$	LTA	[81]	2008
[emim]Br, [bmim]Br	150	2-24 h	$AlPO_4$-11 $AlPO_4$-5 MgAPO-11	AEL AFI	[82]	2007

II.3 Méthodologie de la synthèse ionothermale :

La synthèse ionothermale n'est pas très différente de la synthèse hydrothermale ou organothermale, la source de métal (Al, Ga, Ge, ..) est mise en dissolution dans l'acide orthophosphorique (cas des phosphates poreux) puis on rajoute le LI (s'il est solide), sinon il faut le mettre en premier (s'il est liquide), puis on rajoute les autres espèces (F^-, Silice, co-structurant, eau, ….). Un protocole type d'un matériau de type SAPO est donné sur la figure II.3)

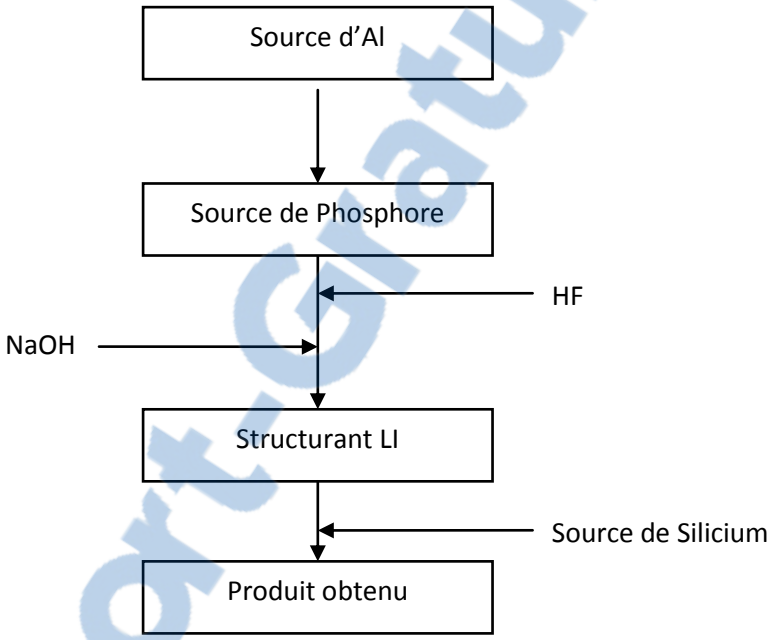


Figure II.3 : Protocole de synthèse d'un matériau type SAPO

II. CONCLUSION

Cette étude bibliographique a souligné les avantages et les limites des LI ainsi leurs propriétés remarquables ont éveillé un grand intérêt dû à leurs applications potentielles dans de nombreux domaines industriels, en particulier, leur utilisation comme solvants de

Rapport-Gratuit.com

synthèses ionothermales. Les propriétés physico-chimiques, en font des milieux propices pour leur utilisation dans la synthèse des matériaux poreux.

Jusqu'à présent, la structure et la dynamique des LI sont très peu connues, peu d'investigations sont faites sans doute à cause de la complexité de l'analyse et de l'interprétation des résultats. Les outils les plus appropriés pour ce genre d'études sont la diffraction des rayons-X, la diffusion neutronique ainsi que les simulations de dynamique moléculaire.

REFERENCES BIBLIGRAPHYQUES CHAPITRE II:

[1] S. Chowdhury, R. S. Mohan, and L. Janet Scott. Reactivity of ionic liquids. Tetrahedron, 63, 2363-2389 (2007).

[2] T. Welton, Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. Chemical Reviews, 99, 2071-2083 (1999).

[3] P. Wasserscheid, W. Keim, Ionic liquids - New "solutions" for transition metal catalysis. Angewandte Chemie-International Edition, 39, 3773-3789 (2000).

[4] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. Applied Catalysis A: General, 373, 1-56 (2010).

[5] J. Lu, F. Yana, J. Texter. Advanced applications of ionic liquids in polymer science. Progress in Polymer Science, 34, 431-448 (2009).

[6] M. L. Dietz, Ionic liquids as extraction solvents: Where do we stand? Separation Science and Technology, 41, 2047-2063 (2006).

[7] F. Colin Poole, K. Salwa, Journal of Chromatography A, 1217, 2268-2286 (2010).

[8] D. Wei, A. Ivaska. Analytica Chimica Acta, 607, 126-135 (2008).

[9] N. Jain, A. Kumar, S. Chauhan and S. M. S. Chauhan. Chemical and biochemical transformations in ionic liquids. Tetrahedron, 61, 1015-1060 (2005).

[10] Reichardt, C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. 3rd Ed; Wiley-VCH: Weinheim, (2003).

[11] J. S. J.Wilkes, Mol. Catal. A, 214, 11-17 (2004).

[12] Wasserscheid, P.; Welton, T. Ionic Liquids in Synthesis; Wiley-VCH: Weinheim (2003).

[13] T. Welton, Coord. Chem. Rev, 248, 2459-2477 (2004).

[14] B. Aoun, liquide ionique : structure et dynamique, Thèse doctorat, Université d'Orléans, p. 24. 25. 27. 28 (2010).

[15] F. J. Hernnandez-Fernandez, and A.P.de los Rios, AICH jornal. vol 56, N°5(2010).

[16] L. Shucai, L. Xiaohua, L. Xingmei, Z. Suojiang, Z. Xiangping et Z. Qing, Ionic liquids physicochemical properties, First Edition. Elsevier, Amsterdam, the Netherlands (2009).

[17] L. Shucai, L. Xiaohua, L. Xingmei, Z. Suojiang, Z. Xiangping et Z. Qing., First Edition. Elsevier, Amsterdam, the Netherlands (2009).

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

[18] P. Walden, Over the molecular size and electrical conductivity of some melted salts, Bull. Acad. Imper. Sci., 8, 405-422 (1914).

[19] J. S. Wilkes, Green Chem, 4, 73-80 (2002).

[20] Wilkes, Zaworotko, M. J. Chem. Comm, 965-967 (1992).

[21] Y Chauvin,.; Gilbert, B.; Guibard, I. Chem. Comm, 1715-1716 (1990).

[22] D. A Jaeger,.; Tucker, C. E. Tetrahedron Lett, 30, 1785-1788 (1989).

[23] F.Favre,; A Forestiere,.; F Hugues,.; H.Olivier-Bourbigou,; J. A.Chodorge, , Petrol. Tech, 441, 104-109 (2002).

[24] S. N.Falling,; S. A. Godleski,; L. W. McGarry, In U.S. Pat.; [Eastman Kodak Co, USA].: US; p 8 (1993).

[25] Cole-Hamilton, D. J.; Tooze, R. P. Catalyst separation, recovery and recycling: Chemistry and Process Design; Springer: Dordrecht (2006).

[26] Maase, M.; Massonne, K.; Halbritter, K.; Noe, R.; Bartsch, M.; Siegel, W.; Stegmann, V.; Flores, M.; Huttenloch, O.; Becker, M. In PCT Int. Appl.; Basf: Germany; Vol. 2003062171, p 60 (2003).

[27] B.Cornils,; W.Herrmann, A.; I. T.Horvath,; W.Leitner,; Mecking, S.; OlivierBourbigou, H.; Vogt, D. Multiphase Homogeneous Catalysis, Volume 2; Wiley-VCH: Weinheim, (2005).

[28] A. L. Revelli, Thèse de doctorat : Génie des Procédés et des Produits. Inst. Nat. Polytech, Lorraine (2010).

[29] J. M. Crosthwaite, M. J. Muldoon, J. K. Dixon, J. L. Anderson and J. F. Brennecke; J. Chem. Thermo. 37, pp 559 – 568 (2005).

[30] J.D.HolbreyandK.R.Seddon; J. Chem. Soc Dalton 8,pp 2133-2139 (1999).

[31] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren; Nature 439, pp 831 – 83 (2006).

[32] L. P. N. Rebelo, J. N. Canongia-lopes, J. M. S. Esperanc¸a, and E. Filipe; J. Phys. Chem. B 109, pp 6040 – 6043 (2005).

[33] H. L. Ngo, K. Le Compte, L. Hargens, and A. B. McEwen; Thermochim. Acta 97- 102, pp 357 – 358 (2000).

[34] D. M. Fox, J. W. Gilman, H. C. Delong, and P. C. Trulove; J. Chem. Thermo 37, pp 900 – 905 (2005).

[35] A. J. Walker and N. C. Bruce; Chemical Communications Cofactordependent enzyme catalysis in functionalized ionic solvents pp 2570 (2004).

[36] K. R. Seddon, A. Stark, and M. J. Torres; Pure Appl. Chem. 72, pp 2275 – 2287 (2000).

[37] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton; Phys. Chem. Chem. Phys. 3, pp 5192 – 5200 (2001).

[38] F. Endres, S. Zein El Abedin; Phys. Chem. Chem. phys. 8, pp 2101 – 2116 (2006).

[39] S. V. Dzyuba, A. B. Richard; Chem. Phys. Phys. Chem 3, pp 161 – 166 (2002).

[40] P. J. Carvalho, T. Regueira, L. M. N. B. F. Santos, J. Fernandez, and J. A. P. Coutinho; J. Chem. Eng. Data 55, pp 645 – 652 (2010).

[41] A.Jarosik,S.R.Krajewski,A.Lewandowski,P.Radzimski;Journal of Molecular Liquids 123, pp 43 – 50 (2006).

[42] F. Endres, M. Bukowski, R. Hempelmann , H. Natter; Angew. Chem. Int. Ed. 42, pp 3428 – 3430 (2003).

[43] H. Ohno, M. Yoshizawa; Electrochemistry 70, pp 136 – 140 (2002).

[44] K. Ohno; Electrochemical Aspects of Ionic Liquids John Wiley and Sons: Chichester (2004).

[45] J. Ranke, K. Moelter, F. Stock, U. Bottin-Weber, J. Poczobutt, J. Hoffmann, B. Ondruschka, J. Filser, B. Jastorff; Ecotox. Environ. Safe. 60, pp 350 (2005).

[46] J. Ranke, S. Stolte, R. Stoermann, J. Arning, B. Jastorff; Chem. Rev. 107, pp 2183 – 2206 (2007).

[47] B. Jastorff, K. Moelter, P. Behrend, U. Bottin-Weber, J. Filser, A. Heimers, B. Ondruschka, J. Ranke, M. Schaefer, H. Schroeder, A. Stark, P. Stepnowski, F. Stock, R. Stoermann, S. Stolte, U. Welz-Biermann, S. Ziegert, J. Thoeming; J. Green Chem. 7, pp 362 – 372 (2005).

[48] P. J. Dyson,; G.Laurenczy,; Ohlin, C. A.; J.Vallance,; T. Welton, Chem. Comm, 2418-2419 (2003).

[49] S. V.Dzyuba,; R. A., Bartsch, Tetrahedron Lett, 43, 4657-4659 (2002).

[50] McLean, A. J.; Muldoon, M. J.; Gordon, C. M.; Dunkin, I. R. Chem. Comm, 1880-1881, (2002).

[51] Huddleston, J. G.; Visser, A. E.; Reichert, W. M.; Willauer, H. D.; Broker, G. A.; Rogers, R. D. Green Chem, 3, 156-164 (2001).

[52] P. Dunod, Liquides Ioniques**,** 1-26 (2010).

[53] I. Billard, G. Moutiers, A. Labet, A. El Azzi, C. Gaillard, C. Mariet, K. Luetzenkirchen; Inorg. Chem. 42, pp 1726 – 1733 (2003).

[54] J. J. Dupont; J. Braz. Chem. Soc. 15, pp 341 – 350 (2004).

[55] J. P. Belieres, D. Gervasio, C. A. Angell; Chem. Commun. 46, pp 4799 – 4801 (2006).

[56] D.A. Fort,R.P. Swatloski,P. Moyna,R.D. Rogers,G. Moyna; Chem. Commun 109, pp 714 – 716 (2006).

[57] S. Hayashi and H. Hamaguchi; ChemInform 36, pp 0931 (2005).

[58] X. Han And D. W. Armstrong; Acc. Chem. Res. 40, pp 1079 – 1086 (2007).

[59] T. Y. Kim, W. J. Kim, S. H. Hong, J. E. Kim, and K. S. Suh; Angew. Chem. Int. Ed. 48, pp 3806 – 3809 (2009).

[60] A.Doroodian,J.E.Dengler,A.Genest,N.Rosch,and B.Rieger; Angew. Chem. Int. Ed. 49, pp 1871 – 1873 (2010).

[61] B. Wu, D. Hu, Y. Kuang, B. Liu, X. Zhang, and J. Chen; Angew. Chem. Int. Ed. 48, pp 4751 – 4754 (2009).

[62] Borra, E. F. et al.; NATURE 447, pp 979 – 981 (2007).

[63] R. D. Rogers; Nature 447, pp 917 – 918 (2007).

[64] Li, X., K. Li, et al. Microporous and Mesoporous Materials 228: 45-53(2016).

[65] Wang, Y., Y. Xu, et al. Chinese Journal of Catalysis 36(6): 855-865(2015).

[66] Li, X., K. Li, et al. Microporous and Mesoporous Materials 217: 54-62 (2015).

[67] Li, D., Y. Xu, et al. Microporous and Mesoporous Materials 210: 125-132 (2015).

[68] Shi, Y., G. Liu, et al. Microporous and Mesoporous Materials 193: 1-6 (2014).

[69] Li, D., Y. Xu, et al. Microporous and Mesoporous Materials 198: 153-160 (2014).

[70] He, Y., Y. Yan, et al. Inorganic Chemistry Communications 44: 151-154(2014).

[71] Zhao, X., J. Chen, et al. Microporous and Mesoporous Materials 182: 8-15(2013).

[72] Khoo, D. Y., W.-M. Kok, et al. Solid State Sciences 25: 63-69(2013).

[73] Zhao, X., H. Wang, et al. Microporous and Mesoporous Materials 151: 501-505(2012).

[74] Martins, A. C., R. Fernandez-Felisbino, et al. Microporous and Mesoporous Materials 149(1): 55-59(2012).

[75] Niu, J.-P., Q.-G. Zhai, et al. Inorganic Chemistry Communications 14(5): 663-666 (2011).

[76] Wei, Y., Z. Tian, et al. Angew Chem Int Ed Engl 49(31): 5367-5370 (2010).

[77] Pei, R., Z. Tian, et al. Materials Letters 64(21): 2384-2387(2010).

[78] Pei, R., Z. Tian, et al. Materials Letters 64(19): 2118-2121 (2010).

[79] Wragg, D. S., A. M. Z. Slawin, et al. Solid State Sciences 11(2): 411-416 (2009).

[80] Ma, H., R. Xu, et al. Microporous and Mesoporous Materials 120(3): 278-284 (2009).

[81] Han, L., Y. Wang, et al. Journal of Crystal Growth 311(1): 167-171 (2008).

[82] Xua, Y., Z. Tiana, et al. (2007).

Chapitre III

Les techniques de caractérisations utilisées

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les principales techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation et l'identification des phases obtenues.

I. Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est une méthode non-destructive permettant, l'identification des phases obtenue et d'en estimer quantitativement la teneur de chaque phase.

I.1 Principe de fonctionnement d'un diffractomètre de poudre :

La diffraction des rayons X [1,2] sur des échantillons en poudre permet de caractériser la structure des différentes phases synthétisées lors de ce travail. C'est une technique d'analyse de l'organisation de la matière à grande distance. Le principe de cette méthode ainsi que les bases de données en font un outil expérimental particulièrement adapté à l'étude des phases cristallisées. Elle consiste à mesurer les angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins [3]. Ces angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin et à celles du rayonnement incident par la loi de Bragg : $2d_{hkl} \sin \theta = k \lambda$ (figure I.1).

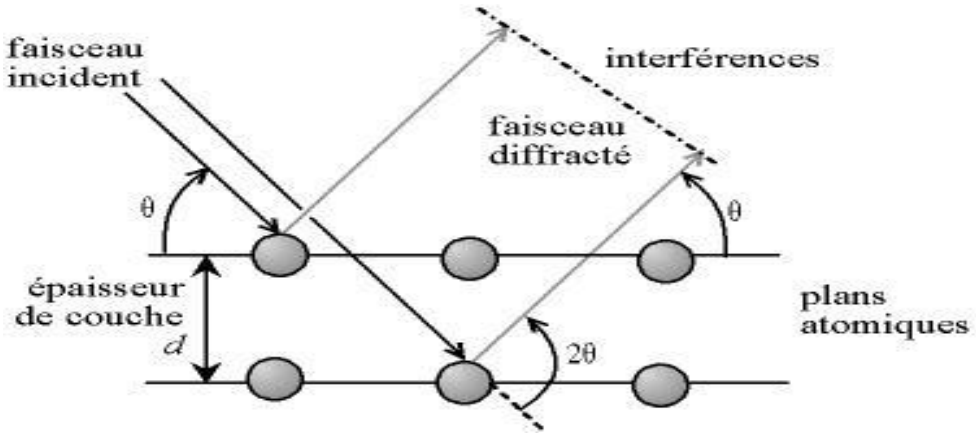


Figure I.1 : Illustration de la loi de Bragg :
interférences des ondes diffusées par les atomes au sein d'un cristal.

Où :

- λ est la longueur d'onde de la source de rayons X
- k : l'ordre de la diffraction
- θ : l'angle de diffraction
- d_{hkl} : la distance inter-réticulaire entre les plans (hkl).

Comme λ ne varie pas au cours de la mesure, il suffit de faire varier l'angle θ pour repérer les distances interréticulaires.

I.2 Préparation de l'échantillon :

La méthode des poudres [4] sera employée pour cette analyse spectroscopique et le rayonnement utilisé est un faisceau monochromatique des rayons X. L'échantillon est constitué de grains fins (cristallites) déposés sur un porte-échantillon ou dans un tube capillaire.

La méthode expérimentale employée en routine s'appuie sur un diffractomètre de poudre Bruker (Siemens) D5005 équipé d'un passeur d'échantillons (figure I.2). La longueur d'onde du faisceau incident est λ = 1.54184 Å. L'acquisition standard permet un balayage continu de 3 à 50° par pas de 0,020° en unité 2θ pour des durées d'acquisition de 1 à 10 secondes par pas. Les diffractogrammes issus de l'expérience sont exploités avec le logiciel EVA (Brucker-Socabim).

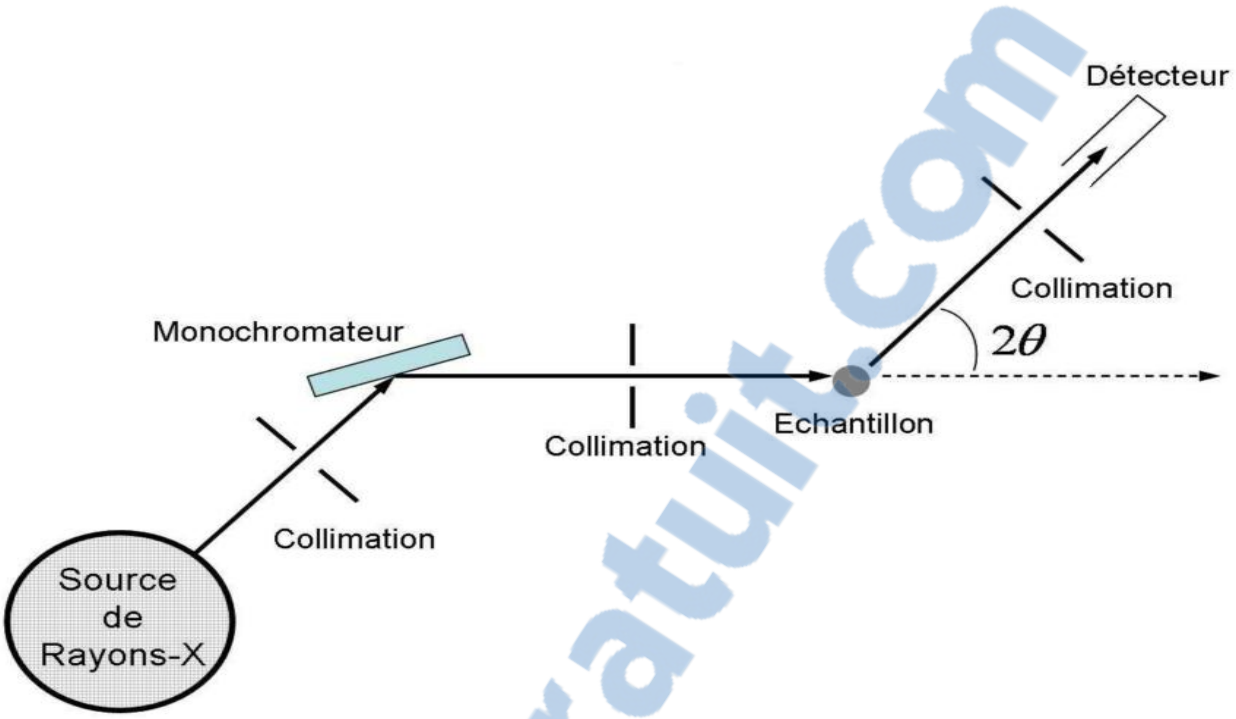
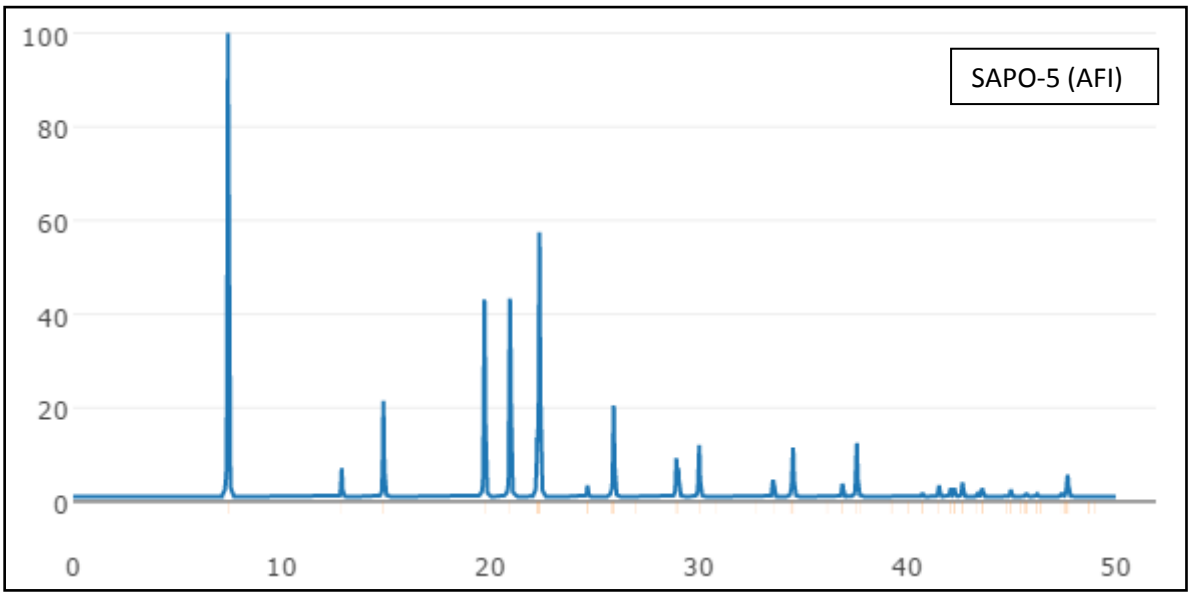
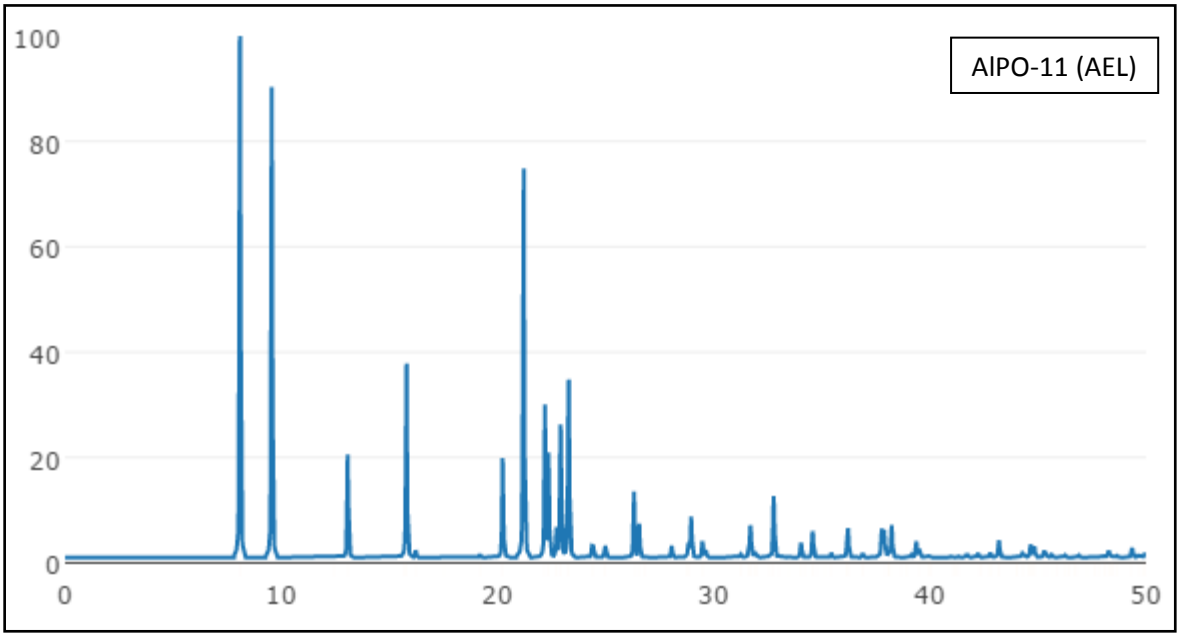


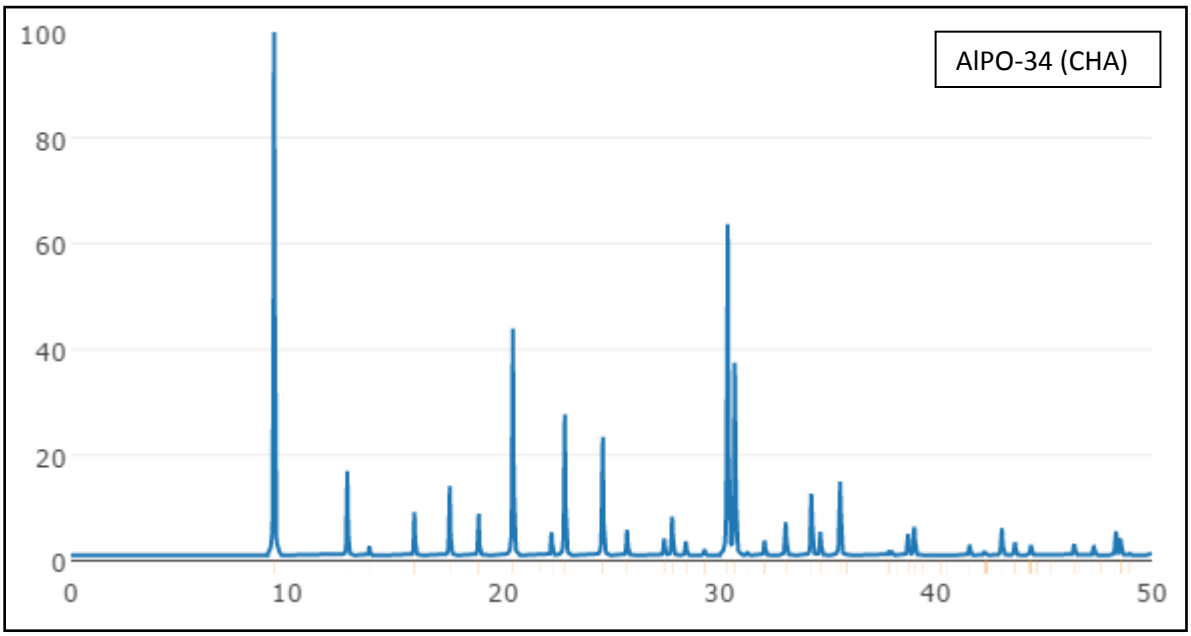
Figure I.2.1 : Schéma typique de diffraction des rayons X sur poudre.

Les aluminophoshates, comme les zéolithes présentent des réflexions dans la gamme 2θ : 3-50°, avec des pics fins caractérisant la phase cristallisée. Dans la figure I.2.2, nous donnons, à titre d'exemple, les diffractogrammes simulés de quelques phases rencontrées lors de cette étude (AFI, AEL, CHA et AFO).

Rapport-Gratuit.com


SAPO-5 (AFI)
100
80
60
40
20
0
0
10
20
30
40
50


AlPO-11 (AEL)
100
80
60
40
20
0
0
10
20
30
40
50



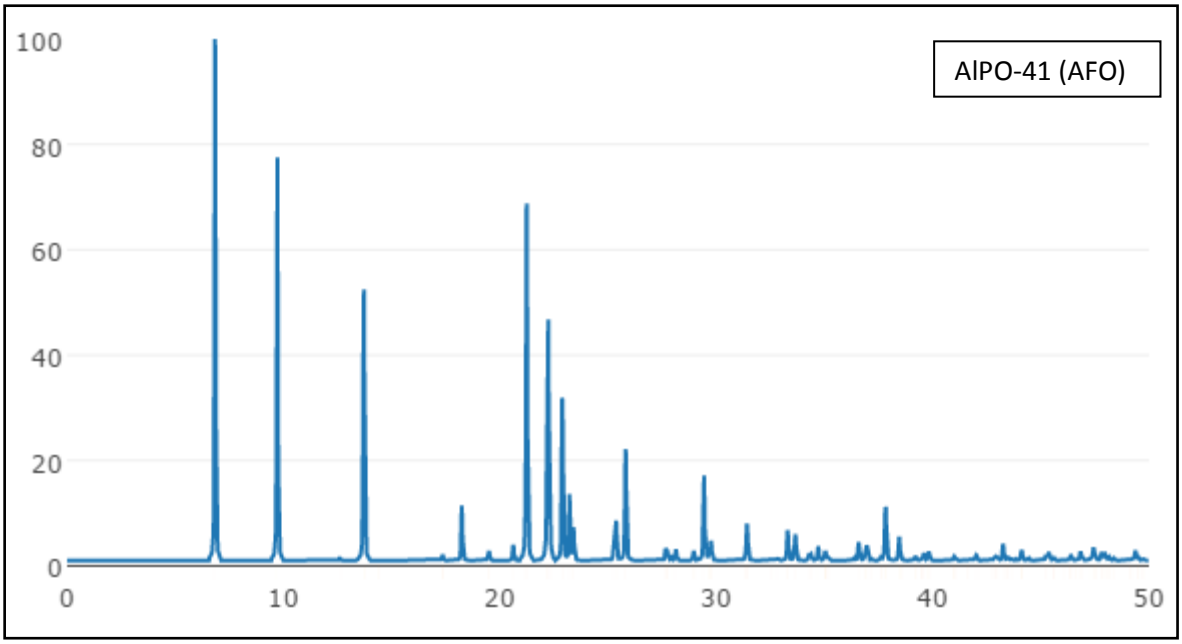


Figure I.2.2 : Les diffractogrammes calculés à partir de la base de données des structures de zéolite [5]

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

I.3 Exploitation :

L'identification des phases cristallisées a été réalisée grâce au logiciel PCPDFwin2.1 par comparaison du diffractogramme de l'échantillon avec des diffractogrammes des bases de données PDF-1 et PDF-2 de l'ICDD (International Centre of Diffraction Data).

L'indexation des diffractogrammes de poudre est réalisée à l'aide des algorithmes de Werner (programme TREOR [6], Visser (programme ITO [7] ou Louer (programme DICVOL91 [8, 9]. Pour l'affinement des paramètres de maille, le silicium est utilisé comme référence interne.

Le taux de cristallinité peut être déduit qualitativement. En effet une poudre cristalline donne lieu à un spectre de raies fines correspondant aux réflexions de Bragg. Au contraire, une substance amorphe donne un spectre de diffusion composé d'anneaux larges et diffus aux petits angles et d'un voile à peine modulé aux grands angles.

- La nature qualitative et quantitative d'un mélange éventuel peut aussi être déterminée.
- A partir des analyses réalisées en routine, une détermination de la structure peut aussi être menée. Ayant à priori une information sur le groupe de symétrie du système, l'indexation des pics par affinement de structure est réalisable et nous permet d'extraire les paramètres de maille pouvant être employés lors d'une approche théorique.

II. La microscopie électronique à balayage

Les observations par microscopie permettent de visualiser l'aspect des solides obtenus suite aux synthèses: présence de cristaux, forme et taille de ceux-ci, mais également l'existence de matériau amorphe.

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des grossissements plus importants (jusqu'à 50 000X). A cette échelle (résolution inférieure au µm), il devient

possible d'observer les cristaux avec une grande netteté, de les caractériser par leur forme, leurs tailles précises et la texture de leur surface.

II.1 Principe de fonctionnement de l'appareil :

Le principe de la microscopie électronique à balayage est le suivant [10] :

Une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser (figure II.1). L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique qui sera transmis à un écran. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée, et donc une image de la surface des cristaux.

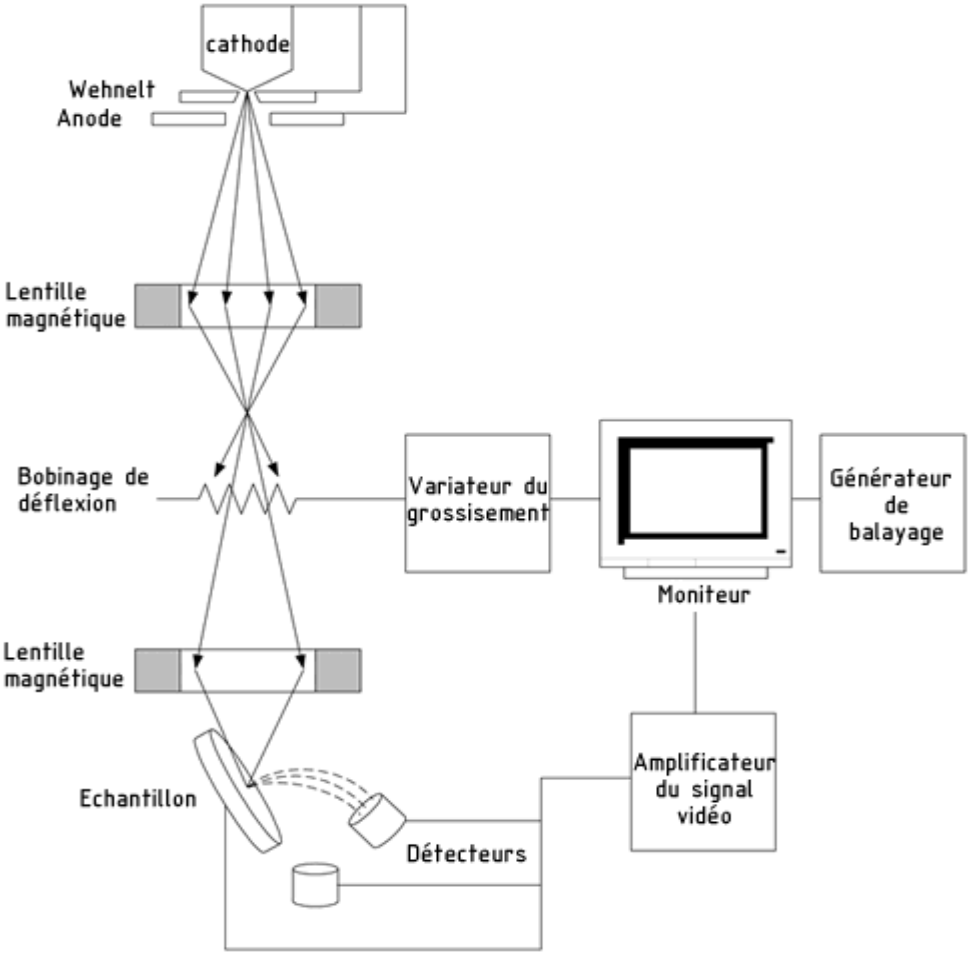
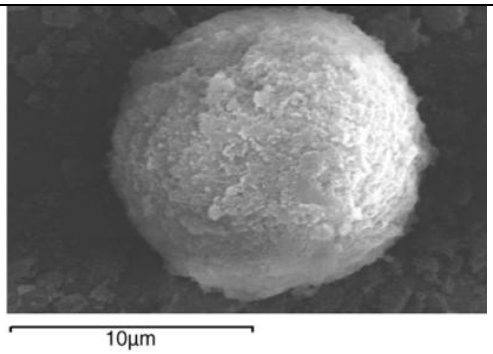
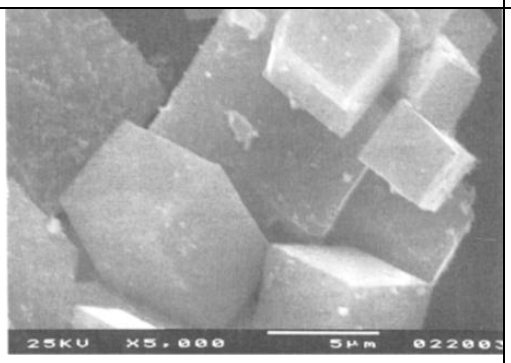
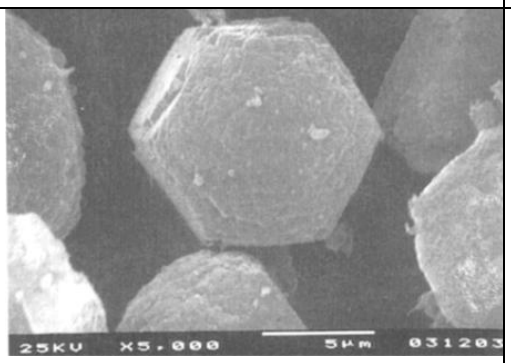


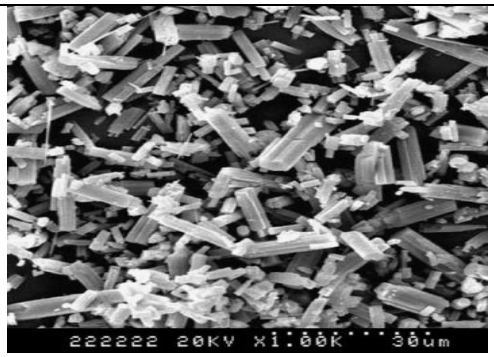
Figure II.1 : Schéma du principe de la MEB.

II.2 Préparation de l'échantillon :

La préparation des échantillons à observer se fait de la manière suivante : quelques milligrammes de solide sont déposés sur une pastille adhésive fixée sur le porte-échantillon puis métallisés (10 à 20 nm d'or) par pulvérisation cathodique. Le microscope utilisé pour l'analyse des échantillons de notre travail est de modèle PHILIPS XL 30 (laboratoire IS2M de Mulhouse, que l'équipe trouve notre sincère gratitude).

Tableau II.2 : Les photos MEB présentant les différentes morphologies des phases trouvées en milieu hydrothermal trouvées dans la littérature.

Phases Obtenues	Photos MEB	Morphologies	Références
SAPO-11		sphérique	[11]
SAPO-34		cubique	[12]
SAPO-5		hexagonale	[12]

SAPO-41		Colonnes rectangulaires	[13]

III. Analyses élémentaires (EDX) :

Les analyses élémentaires ont pour objet la quantification des différents éléments présents dans un échantillon, c'est-à-dire principalement le silicium, l'aluminium, le phosphore et le fluor dans le cadre de cette thèse.

Pour certains échantillons les analyses des éléments, Al, P, Si, Na et F ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage PHILIPS XL 30 équipé d'une sonde d'analyse du type OXFORD ISIS-ENERGY (IS2M, Mulhouse).

Les cristaux sont préalablement noyés dans une résine époxy polymérisable, polis puis métallisés par dépôt d'une fine couche de carbone. Le dosage se fait par sélection de la longueur d'onde caractéristique du rayonnement X de fluorescence de chaque élément. Le diamètre de résolution de la sonde étant de l'ordre de 1 µm et la profondeur d'analyse d'environ 3 à 5 µm, les cristaux pour une analyse doivent présenter des dimensions au minimum de l'ordre de 5 à 10 µm.

IV. Spectroscopie Infra rouge (FTIR) :

Cette technique d'analyse a connu un essor considérable au cours de ces 15 dernières années grâce à la rapide évolution de l'informatique. C'est une méthode simple à mettre en œuvre et elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques.

IV.1 Principe de fonctionnement de l'appareil :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux.

Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé et permet via la détection des vibrations caractéristiques d'identifier les fonctions chimiques présentes (figure VI.1.1) et tirer par la suite des informations qualitatives et quantitatives.

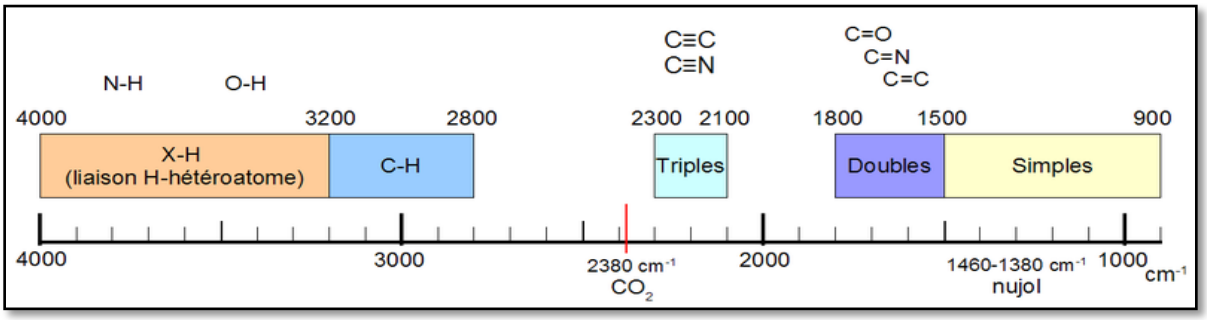


Figure VI.1.1 : Quelques domaines d'absorption correspondant à divers types de liaisons chimiques.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau IR est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie (groupements peu polaires, C=C, S-S). Le RAMAN permet d'avoir une meilleure détection des vibrations en provenance de ces groupements, d'où la complémentarité entre ces deux techniques spectroscopiques.

Le schéma ci-dessous (figure VI.1.2) résume les 5 parties essentielles du principe de l'appareil.

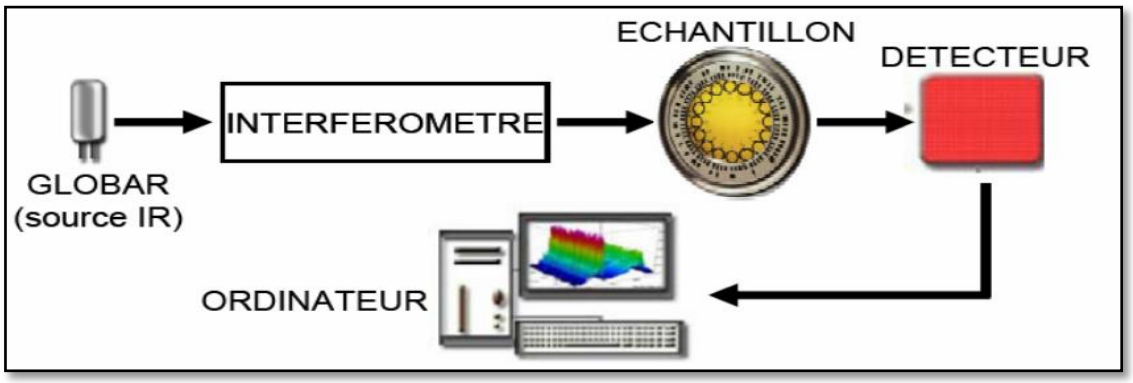


Figure VI.1.2 : Schéma simplifié du principe d'un spectromètre FT-IR.

IV.2 La réflexion totale Atténuée (ATR):

Technique qui utilise un cristal ATR (Diamant), matériau fortement réfracteur qui facilite la transmission IR.

IV.2.1 Principe de fonctionnement de l'ATR (Diamant) :

Le cristal étant en contact direct avec l'échantillon, la radiation proche IR qui pénètre le cristal ATR (si l'angle du faisceau incident est inférieur ou égal à l'angle d'admission) se réfléchit alors au moins une fois à l'intérieur de ce cristal avant d'en sortir : c'est la réflexion interne totale. Ceci crée une onde évanescente à la surface du cristal, qui pénètre dans l'échantillon (d'une profondeur variable suivant le matériau du cristal et l'angle d'incidence). Ceci donne alors naissance à un spectre d'absorption proche IR.

C'est une technique utilisée pour l'étude des liquides, des semi-solides et des films.

IV.3 Préparation de l'échantillon :

Nos échantillons ont été analysés par un appareil IR-ATR de notre laboratoire, modèle ALPHA BRUKER, quelques milligrammes du matériau directement dans son état naturel (sans préparation préalable).

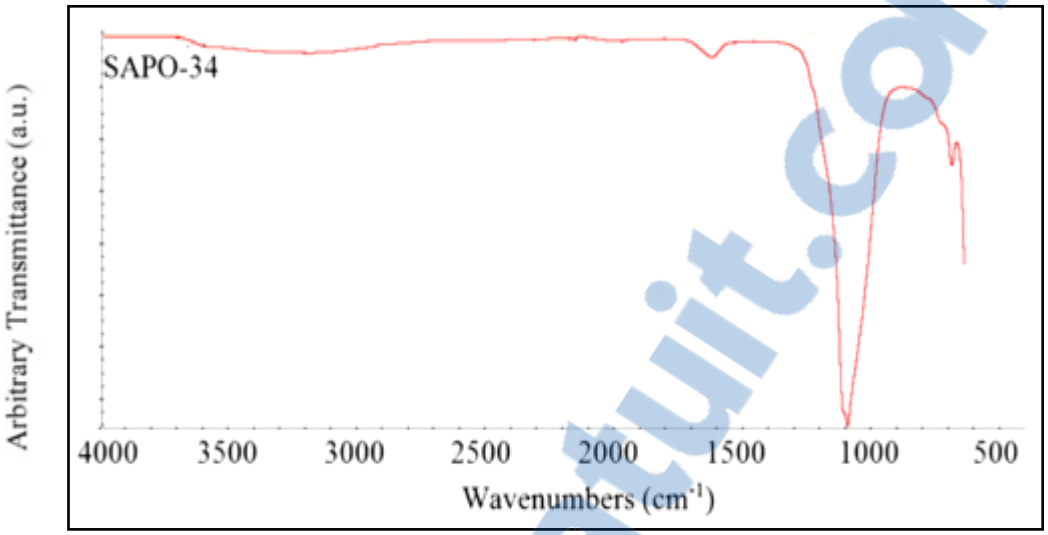


Figure VI.3 : L'allure du spectre IR-ATR de la SAPO-34 [14]

V. Manométrie d'adsorption d'azote :

La manométrie d'adsorption d'azote [15] permet, à l'aide de différentes méthodes, d'estimer la surface spécifique, le volume poreux et le diamètre des pores des échantillons calcinés, i.e. dont la porosité a été libérée.

V.1 Principe de la manométrie d'adsorption d'azote :

Les calculs du volume poreux et de la surface spécifique sont basés sur l'allure de l'isotherme d'adsorption d'azote: cette courbe représente l'ensemble des états d'équilibre entre la phase gazeuse et la phase adsorbée, pour des pressions comprises entre 0 et la pression de vapeur saturante de la substance adsorbable. Le tracé d'une isotherme d'adsorption nécessite de mesurer la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre de l'adsorbable gaz, ce qui est réalisé en plaçant le solide à étudier préalablement dégazé (afin de libérer au mieux la porosité) dans une cellule de mesure de volume connu. La pression d'azote introduite dans le doseur est mesurée (p_I), puis le gaz est introduit dans la cellule d'adsorption.

Rapport-Gratuit.com

La pression diminue progressivement du fait de l'adsorption de certaines molécules d'azote dans la porosité du solide. Lorsque la pression ne varie plus, celle-ci est mesurée (p_F).

Pour chaque dose d'azote introduite, la quantité de gaz adsorbée peut être calculée à partir des valeurs p_I et p_F à condition de connaître la température et le volume dans lequel se trouve le gaz; ce dernier est habituellement appelé "volume mort". Cette méthode basée sur l'introduction d'une succession de doses d'azote permet de tracer l'isotherme d'adsorption point par point, en reportant la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction du rapport de la pression d'équilibre du gaz adsorbable et de sa pression saturante, à la température considérée (- 196°C, ou 77K).

Au cours des différentes mesures, la pression va donc augmenter jusqu'à une valeur limite notée p_0 qui est la pression de vapeur saturante de l'azote gazeux à 77K. Au-delà de cette pression l'azote commencerait à se liquéfier. C'est la phase d'adsorption. Elle est suivie d'une phase de désorption, qui est étudiée selon un principe tout à fait similaire mais cette fois, la pression diminue de p_0 jusqu'à être nulle. Généralement, l'isotherme de désorption a la même allure que celle d'adsorption (matériaux microporeux), mais pour certains échantillons, la désorption est retardée et se traduit par une hystérèse sur l'isotherme d'adsorption-désorption (matériaux mésoporeux).

V.2 Préparation de l'échantillon :

L'appareil employé est celui de notre laboratoire et c'est un analyseur de surface (ASAP2020). Une partie de l'échantillon à caractériser (environ 0,1360 mg) est placée dans la cellule de mesure. Le dégazage préalable aux mesures s'effectue en deux étapes : une heure à 90 °C, puis une nuit à 300 °C.

Les matériaux étudiés par manométrie d'adsorption d'azote lors de ce travail peuvent être considérés comme purement microporeux, ce qui signifie que toute la porosité est remplie à des pressions très faibles, puis que le volume adsorbé n'augmente quasiment plus par la suite. Un palier est alors visible sur l'isotherme d'adsorption (isotherme de type I [15]). Le volume microporeux (exprimé en cm^3/g de produit) peut alors être estimé très simplement en

multipliant par la constante 0,001547 la valeur du volume d'azote gazeux adsorbé (exprimé en cm^3/g STP) au milieu de ce palier.

La surface spécifique, c'est-à-dire la somme des surfaces interne (parois des pores) et externe par gramme de solide (en m^2/g de produit), peut être estimée en utilisant la méthode BET, notée ainsi d'après le nom de ses inventeurs Brunauer, Emmet et Teller [16]. En théorie, cette méthode permet de calculer cette surface à partir du volume d'azote adsorbé au moment où la monocouche est complètement formée, le problème étant de déterminer graphiquement l'instant où ce phénomène se produit. Pour cela, le tracé de $\frac{\frac{p}{p_0}}{[v_{adsP}(1-\frac{p}{p_0})]}$ en fonction de $\frac{p}{p_0}$, où v_{adsP} est le volume adsorbé (en cm^3/g STP) à la pression P, permet en théorie d'obtenir une droite. Avec les valeurs de la pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite, on peut alors calculer le volume d'azote adsorbé lorsque la monocouche est complète, puis la surface spécifique peut être évaluée.

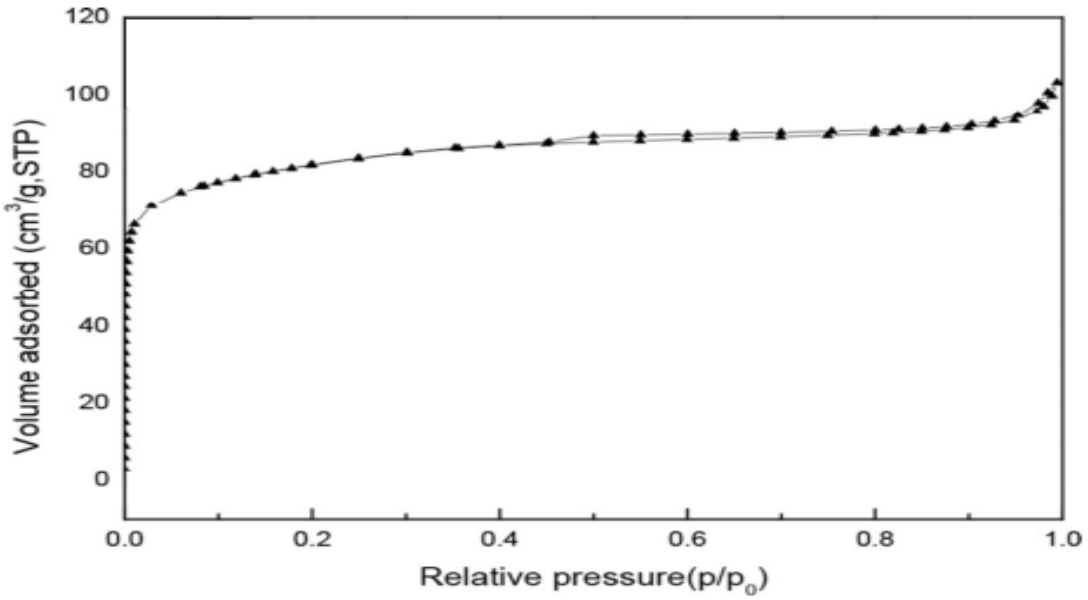


Figure V.2 : Isotherme d'adsorption de N_2 pour un échantillon SAPO-11 [17]

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

VI. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD /ATG) :

VI.1 Principe de l'appareil :

L'analyse thermique différentielle [18] (ATD) est une technique qui mesure la différence de température ΔT entre un échantillon et un matériau de référence (généralement Al_2O_3), l'échantillon à analyser étant soumis à une montée en température contrôlée. La mesure de la différence de température est réalisée par un thermocouple. La représentation graphique de ΔT en fonction de la température présente alors des pics endothermiques (correspondant à des phénomènes de fusion, déshydratation, etc…) ou exothermiques (cristallisation, oxydation, combustion, etc…).

L'analyse thermogravimétrique [19] (ATG) ou thermogravimétrie a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de leur masse en fonction de la température et (ou) du temps. Dans le cas d'une courbe thermogravimétrique présentant plusieurs pertes de masse successives, la détermination des variations de masse individuelles s'obtient par soustraction des différents plateaux du thermogramme. Couplée à l'analyse thermique différentielle, l'analyse thermogravimétrique permet de quantifier l'eau et les espèces organiques présentes dans l'échantillon brut.

VI.2 Préparation de l'échantillon :

Les analyses thermiques ont été effectuées dans notre laboratoire sur un thermoanalyseur Syslabo eve. Cet appareil permet de caractériser simultanément l'échantillon par analyse thermique différentielle et par analyse thermogravimétrique. Pour ces analyses thermiques environ 17,1 mg de produit sont introduits dans un creuset en alumine placé dans un four à proximité d'un autre creuset similaire qui sert de référence.

L'échantillon est chauffé à 800°C par une montée de 10°/min, ensuite un refroidissement jusqu'à la température ambiante à 15°C.

Après le cycle de mesure proprement dit, un second cycle appelé "blanc" est réalisé pour éliminer par soustraction les problèmes liés à la poussée d'Archimède et les dérives dues à la capacité calorifique de l'échantillon.

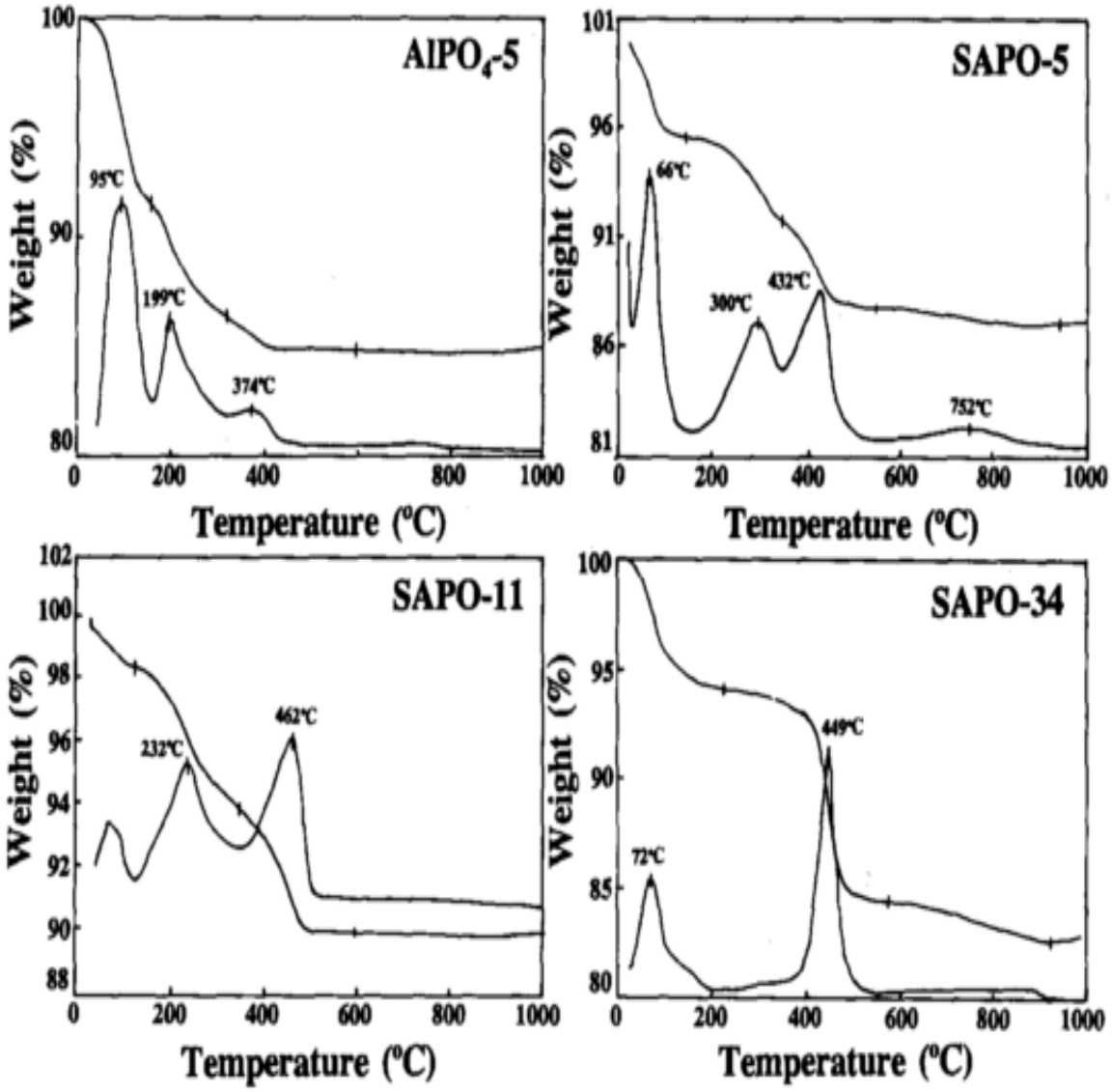


Figure VI.2 : ATG et sa dérivée pour $AlPO_4$-5 et différents échantillons SAPO-n [11]

VII. Analyse spectroscopie UV-visible:

VII.1 Principe de l'appareil :

Le principe de l'appareil spectroscopie UV-visible repose sur des transitions électroniques, i.e. le passage d'un électron d'une orbitale stable vers une orbitale instable, engendrées par l'absorption de radiations électromagnétiques dans les régions UV (200-400nm) et visible (400-800nm). Le spectre d'absorption obtenu d'un composé peut être utilisé

pour sa caractérisation. La spectroscopie UV-visible a ainsi été utilisée par de nombreux auteurs pour caractériser les substances chimiques.

Dans notre étude on a utilisé un spectrophotomètre UV-visible de type SPECORD 210 PLUS (disponible dans notre laboratoire).

VII.2 Préparation de l'échantillon :

La spectroscopie UV-visible est une méthode d'analyse quantitative. La précision du résultat dépend donc de la précision de la préparation de l'échantillon.

L'instrument utilisé mesure l'intensité de la lumière passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière passant dans un échantillon de référence contenant le même solvant que celui utilisé pour l'échantillon, dans une cuve identique. Le rapport $\frac{I}{I0}$, appelé transmittance T est habituellement exprimé en pourcent (%). L'absorbance A est exprimée à partir de la transmittance A=-log T.

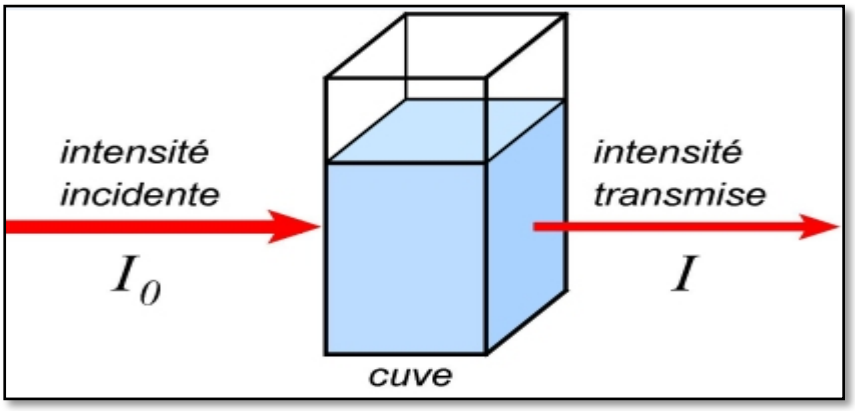


Figure VII.2 : Schéma du principe d'un spectromètre UV-visible.

REFERENCES BIBLIGRAPHYQUES CHAPITRE III:

[1] C. Aronica, E. Jeanneau, Techniques et études des structures cristallines, ENS Lyon (2009).

[2] R. Guinebretière, Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins, Hermès Science Publications, Paris (2002).

[3] http://cdalpha.univ-lyon1.fr/.

[4] M. van Meerssche, J. Feneau-Dupont, Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale, Ed. Peeters, Leuven (1984).

[5] www.iza-structure.org/databases/

[6] WERNER P.E., ERIKSSON L., WESTDHAL M., J. Appl. Crystallogr., 1985, 18, 367.

[7] VISSER J., J. Appl. Crystallogr., 1969, 2, 89.

[8] LOUER D., LOUER M., J. Appl. Crystallogr., 1972, 5, 271.

[9] BOULTIF A., LOUER D, J. Appl. Crystallogr., 1991, 24, 987.

[10] J. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, C.E. Lyman, D.C. Joy, E. Lifshin, L.C. Sawyer, J.R . Michael, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Springer Verlag (1992).

[11] Zhang, S., S.-L. Chen, et al. (2007). Applied Catalysis A: General 332(1): 46-55.

[12] Borade, R. B. and A. Clearfield (1994). Journal of Molecular Catalysis 88: 249-266.

[13] Ma, Y., N. Li, et al. (2005). Microporous and Mesoporous Materials 86(1-3): 329-334.

[14] Junaidi, M. U. M., C. P. Leo, et al. (2014).Fuel Processing Technology 118: 125-132.

[15] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewelyn, R. Denoyel , J. Rouquerol, Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, Techniques de l'Ingénieur, Doc. P 1050

[16] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem . Soc. 60, 309 (1938).

[17] Qiuying, W., N. O. Isaac, et al. (2015).Microporous and Mesoporous Materials 218: 24-32.

[18] P. Le Parlouër, Thermal analysis and calorimetry techniques for catalytic investigations, School of calorimetry and thermal methods in catalysis, Lyon, France (2010).

[19] J.L. Daudon, Thermogravimétrie, Techniques de l'Ingénieur, Doc. P 1260

Chapitre IV

Résultats des synthèses

INTRODUCTION

Un réactif peut avoir plusieurs sources de nature physique différente et cela influence sur la formation des phases de nos matériaux synthétisés.

I. METHODOLOGIE

I.1 Sources des réactifs utilisés

I.1.1 Source d'Aluminium

Pour la synthèse des aluminophosphates, trois sources d'aluminium ont été utilisées :

- Alumine (Al_2O_3 77.8%, Pural SB1 Condea)
- Isopropoxyde d'Aluminium ($[(CH_3)_2CHO]_3Al$ 98%, Aldrich)
- Aluminate de sodium ($Na_2Al_2O_4$ 41%, Aldrich)

I.1.2 Source de Phosphore

Acide orthophosphorique concentré (H_3PO_4 85%) en masse dans l'eau (Labosi) est la source utilisée dans toutes les synthèses réalisées.

I.1.3 Source de Silicium

Pour la synthèse des Silicoaluminophosphates, trois sources de Silicium ont été choisi :

- Silice Ludox (SiO_2 40% en masse dans l'eau, Aldrich)
- Silice Fumée (SiO_2 99.8%, Aldrich)
- Gel de Silice (SiO_2 99%, Aldrich)

I.1.4 Source d'anion Fluorure

- Acide fluorhydrique, (HF, 40% en masse dans l'eau), Prolabo

I.1.5 Solvants

- Eau distillée, (H_2O, Prolabo) et/ou Liquides ioniques

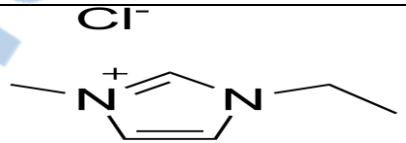
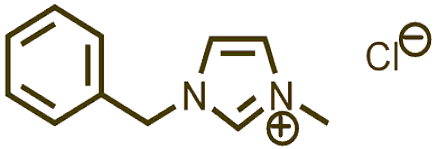
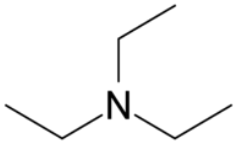
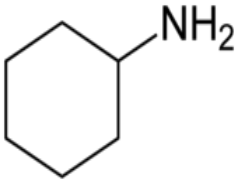
I.1.6 Modificateur de pH

- Hydroxyde de sodium (NaOH, 99.3%) en pastilles de Prolabo

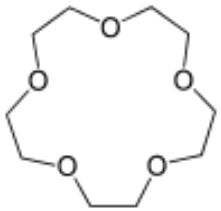
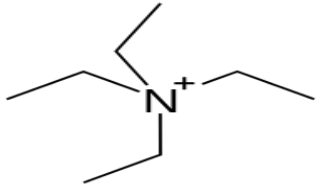
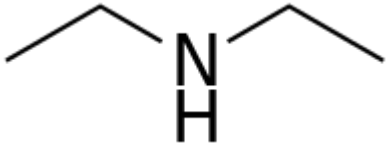
I.1.7 Molécules organiques structurantes

Sept types d'agent structurant ont été utilisés dans cette étude dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau I.1.7.

Tableau I.1.7 : Réactifs organiques utilisés comme agent structurant (ou solvants) :

Structurant organique	Représentation schématique	Formule chimique	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	T de fusion (°C)
1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride (Solvionic , 98 %) **Dénommé IL2**		$C_6H_{11}Cl\ N_2$	146.62	77 à 79
1-Benzyl-3-methylimidazolium Chloride (Solvionic , 98 %) **Dénommé IL1**		$C_{11}H_{13}Cl\ N_2$	208.69	77 à 79
Triéthylamine		$C_6H_{15}N$	101.19	−115
Cyclohexylamine		$C_6H_{13}N$	99.17	-17

Support-Gratuit.com

Éther 15-couronne-5		$C_{10}H_{20}O_5$	220.26	-
Tetraethylammonium hydroxide		$C_8H_{20}N^+$	140.33	67
Diéthylamine		$C_4H_{11}N$	73.13	-50

I.2. Protocole général de synthèse :

Les matériaux préparés durant la thèse sont obtenus par traitement hydrothermal ou ionothermal dans un réacteur en Téflon placé à l'intérieur d'un autoclave en acier inoxydable. L'intégralité des synthèses a été effectuée dans un autoclave (figure I.2), ce dispositif contient une chemise en téflon qui possède un volume interne d'environ 25 ml.

Figure I.2 : Réacteur de synthèse

Les schémas ci-dessous résument les protocoles de synthèse réalisée. Notons que la température et la durée de cristallisation varient en fonction du structurant organique utilisé mais les étapes de synthèse restent inchangées ou peu modifiées.

I.2.1. Synthèse ionothermale

En présence des liquides ioniques

Pour les synthèses réalisées en milieux IL1 et IL2, le protocole suivi (figure I.2.1) reste inchangé et l'eau provient quant à elle des réactifs.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Protocole de synthèse :

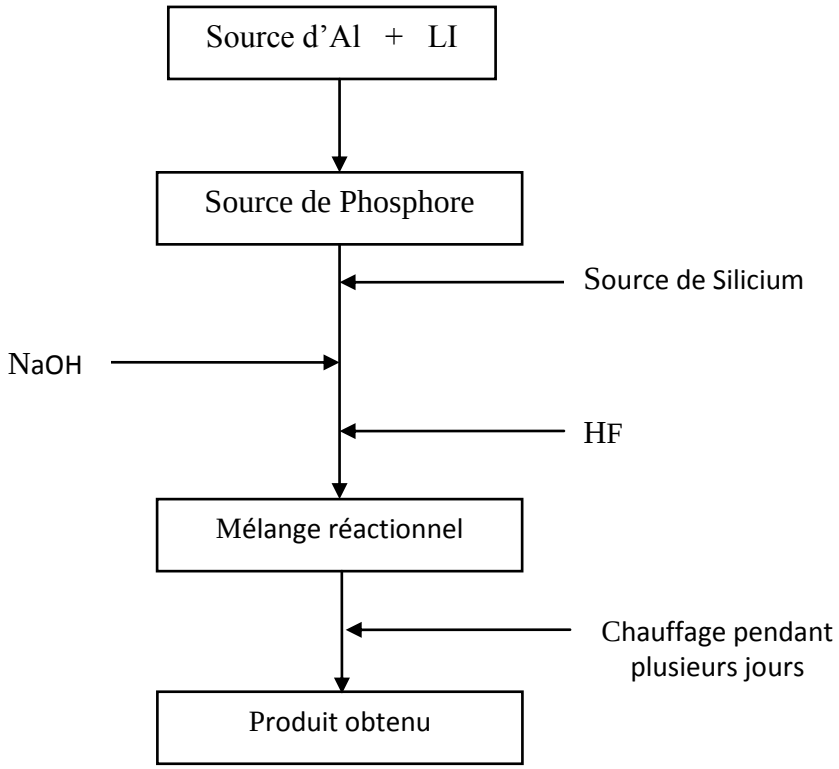


Figure I.2.1 : Protocole de synthèse en mode ionothermal

Les synthèses en mode ionothermal sont effectuées dans un bain d'huile, afin de garder le mélange à une température comprise entre 60 et 70°C, à cette condition on maintient le liquide ionique à l'état liquide et en assure l'agitation du mélange.

I.2.2. Synthèse hydrothermale

En mode hydrothermal, plusieurs structurants organiques ont été utilisés, nous avons exploré de même, les milieux fluoré et non fluoré. Le protocole général de synthèse hydrothermale est donné sur la figure I.2.2 (a).

Protocole de synthèse :

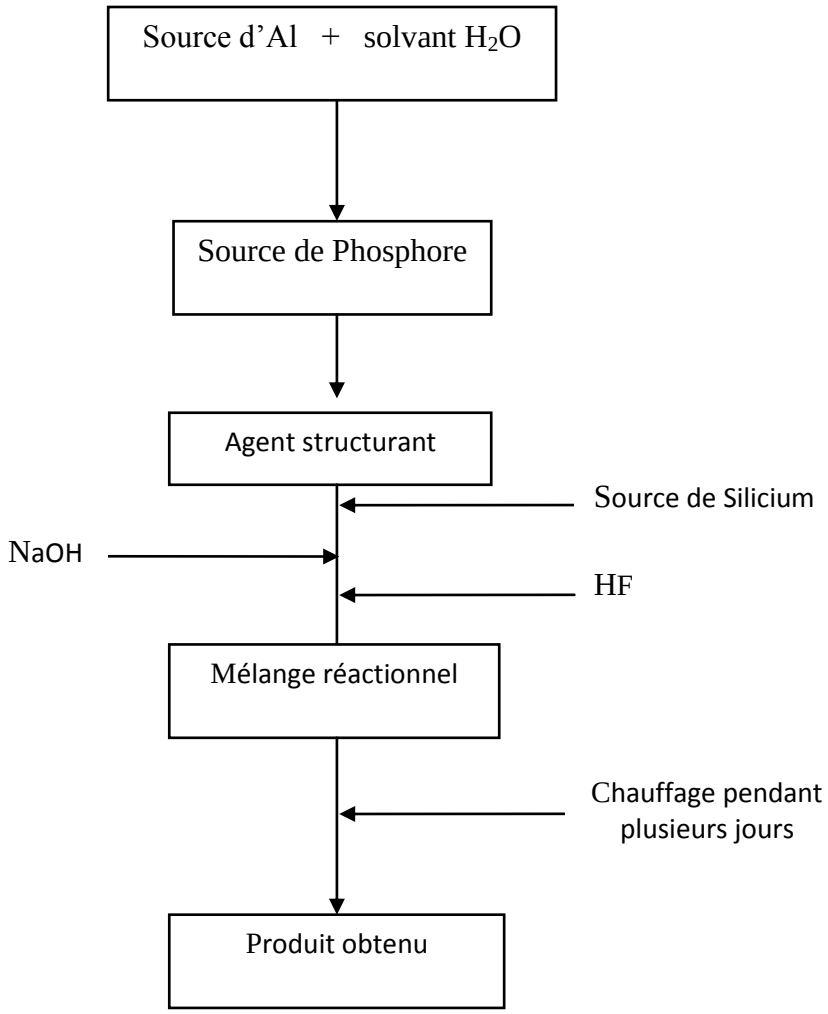


Figure I.2.2 (a) : 1er protocole de synthèse en mode hydrothermale

Pour les systèmes réalisés en mode hydrothermal, le protocole esquissé précédemment (figure I.2.2 (a)) demeure valable.

Cependant, dans quelques cas, on est amené à utiliser un procédé légèrement modifié du premier et dont le schéma est présenté en figure I.2.2 (b). La différence des deux protocoles réside dans l'ordre d'ajout des réactifs.

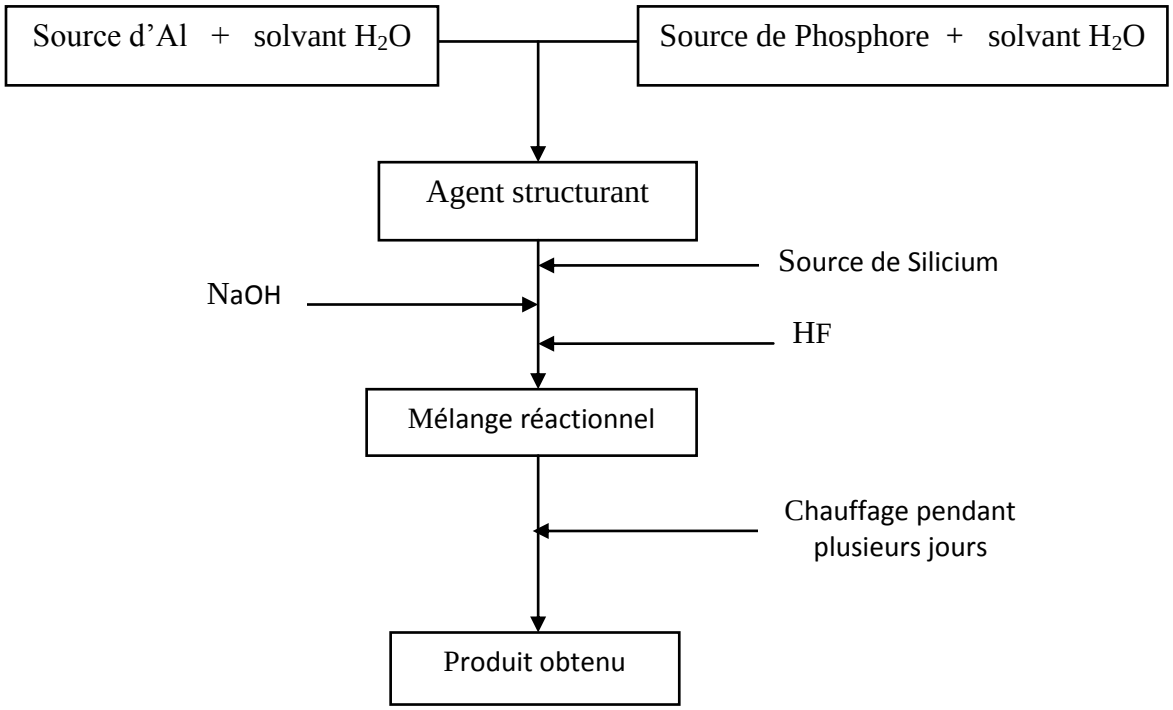


Figure I.2.2 (b) : 2ème protocole de synthèse en mode hydrothermale

II. RESULTATS DES SYNTHESES

Les résultats présentés dans les tableaux II.1.1 et II.2.1 révèlent que l'utilisation des deux types de liquide ionique IL1 et IL2 conduit à la formation de plusieurs phases: SAPO-5, AlPO-11, AlPO-41 et AlPO-34 qu'on va étudiées.

II.1. Synthèse en présence des liquides ioniques (Mode ionothermal)

II.1.1. Synthèse en présence de IL1

Les synthèses ionothermales répertoriées dans le tableau II.1.1 ont été réalisées en utilisant IL1 comme agent structurant et solvant à la fois, avec du silicium Ludox et l'alumine comme source d'aluminium.

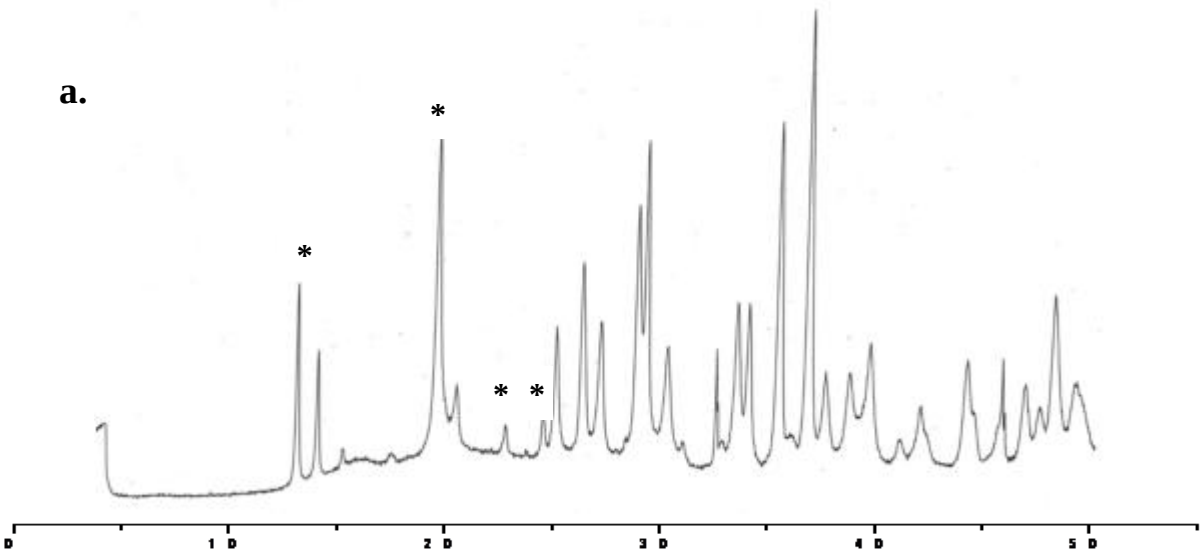
Tableau II.1.1 : Résultats des synthèses réalisées en présence du liquide ionique IL1

Echantillon	Composition	Agita-tion	Tempér ature (°C)	Durée de Cristallisa-tion (jours)	Phase formée
FOR 15	Al_2O_3 : $1P_2O_5$: 8.2 NaOH: 10 IL1: 1 HF : 10 H_2O	1 h 30	180	7 j	AlPO-16 + Pro-A
FOR 16 [(a)]	Al_2O_3: $1P_2O_5$: 8.2 NaOH: 10 IL1: 1 HF : 10 H_2O	1 h 30	180	7 j	AlPO-16 + Pro-A
FOR 17	Al_2O_3: 1 P_2O_5 :10 IL1 : 1HF: 10 H_2O	1 h 30	180	7 j	Quartz
FOR 18	Al_2O_3: $1P_2O_5$: 0.5 SiO_2: 10 IL1 : 1HF: 10 H_2O	1 h 30	180	7 j	Quartz +Trace of AFI
FOR 19	Al_2O_3 : $1P_2O_5$:1.2 SiO_2: 10 IL1 : 1HF : 10 H_2O	1 h 30	180	7 j	SAPO-5

(a) $NaAlO_2$ est la source d'aluminium

IL 1 : 1-Benzyl-3-methylimidazolium Chloride

II.1.2. Résultats obtenus par analyse DRX :



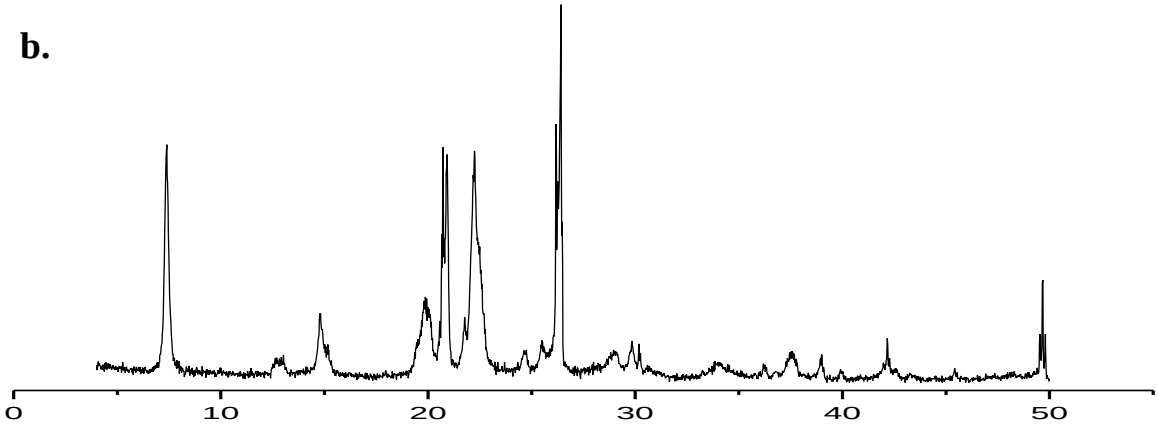


Figure II.1.2 : DRX des échantillons FOR 15 (a) et FOR 19 (b)
* : les pics correspondant à la phase Pro-A

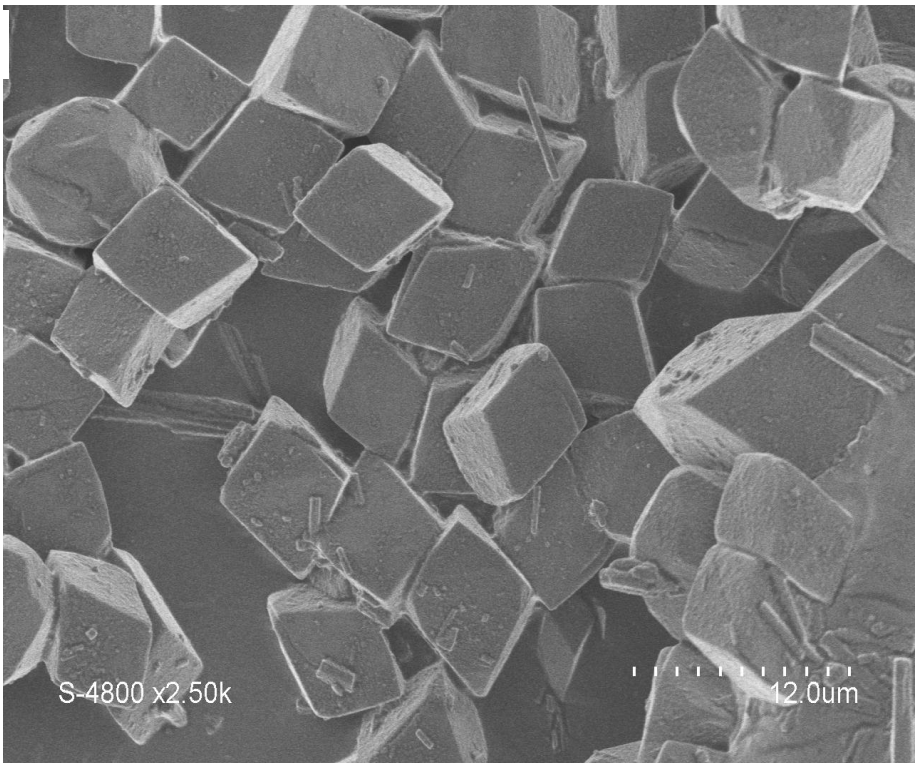
- **Discussion des résultats d'analyse DRX :**

L'utilisation d'IL1 comme agent directeur de structure a permis la formation de SAPO-5 (échantillon FOR 19) pur et bien cristallisé en utilisant des voies de fluorure. Le diagramme DRX de l'échantillon FOR 19 est donné dans la figure III.1.2 (b). On note qu'une cristallisation incomplète du SAPO-5 (FOR 18) a été obtenue lorsque la quantité de silice a été réduite. Cependant, en l'absence de silice, on a obtenu par les réactifs de composition similaire, une faible quantité d'$AlPO_4$-16 ou de quartz.

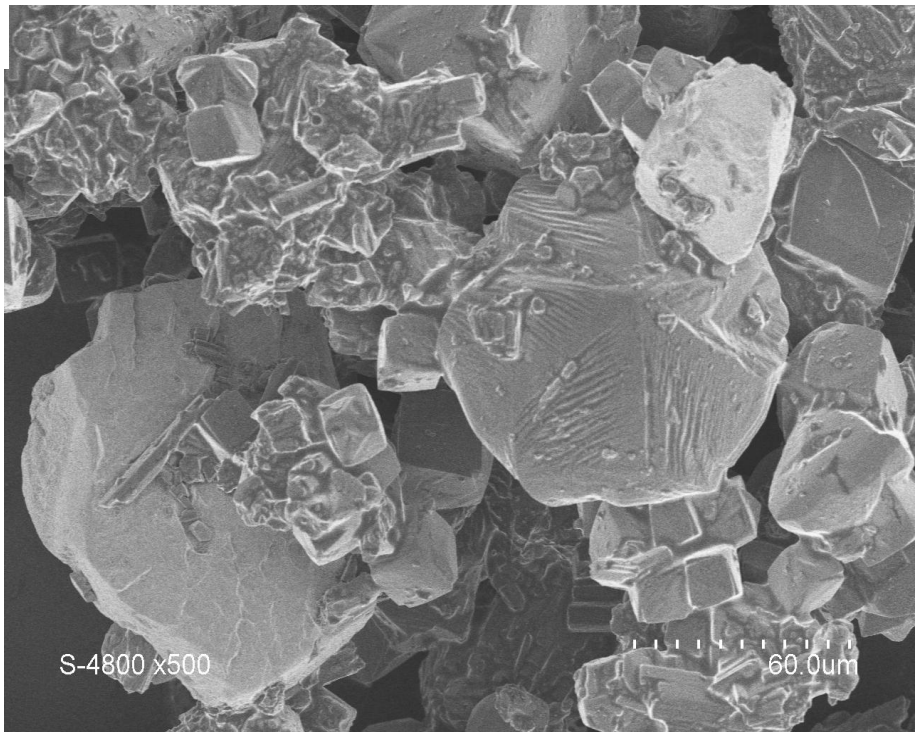
II.1.3. Résultats obtenus par analyse MEB:

Les échantillons issus des synthèses réalisées en milieu IL-1, ont été examinés au microscope électronique à balayage. Les photos MEB de quelques échantillons sont données sur la figure II.1.3

a.



b.



c.

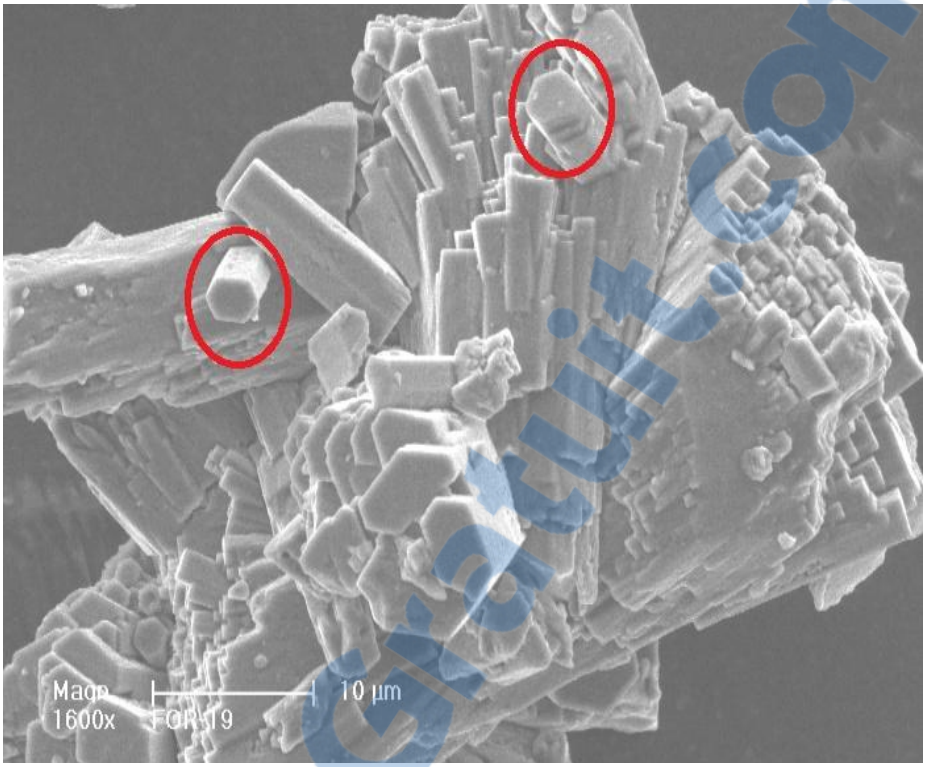


Figure II.1.3 : Photos MEB des échantillons FOR 17 (a), FOR 18 (b) et FOR 19 (le cercle en rouge correspond à la phase hexagonale

- **Discussion des résultats d'analyse MEB :**

Il est bien connu que la nature de l'agent directeur de structure affecte la phase cristalline des tamis moléculaires des aluminophosphates, la taille et la morphologie [2]. En effet, les échantillons FOR-17, FOR-18 et FOR-19, tous préparés par la même composition et seule la teneur en silice qui varie (de 0 à $\frac{1.2}{1}$1,2/1 Al_2O_3), vus au microscope électronique confirment les résultats de la DRX. Ainsi les cristaux de la phase AFI apparaissent à partir de la teneur en silice 0,5 et deviennent plus importante à 1,2 mole en silice. Les cristaux de l'échantillon FOR 19 correspondant à la phase SAPO-5 (figure II.1.3 (c)), révèlent la présence de microparticules d'environ 2,5 µm de diamètre avec une morphologie hexagonale, correspondant la SAPO-5 en conformément avec la littérature [3].

Cependant, l'utilisation de liquide ionique dans le milieu de synthèse a permis une diminution de la taille des cristallites par rapport à celles apparaissant habituellement en utilisant d'autres sources d'agents structurants [4,5].

II.2.1. Synthèse en présence de IL2

Les synthèses ionothermales répertoriées dans le tableau II.2.1 ont été réalisées en utilisant IL2 comme agent structurant et solvant à la fois. Nous avons exploré les milieux non silicique ainsi que les milieux fluorures et non.

Tableau II.2.1 : Résultats des synthèses réalisées en présence du liquide ionique IL2

Echantillon	Composition	Agitation	T (°C)	Durée de Cristallisation (jours)	Phase formée
FOR 20	Al_2O_3 : 1 P_2O_5 : 10 IL2 : 1HF: 10 H_2O	1 h 30	180	7 j	AlPO-11
FOR 37	Al_2O_3: 1 P_2O_5: 10 IL2 : 0 HF: 10 H_2O	1 h 30	180	7 j	AlPO-11 + Quartz
FOR 38	Al_2O_3: 1 P_2O_5: 10 IL2 : 1HF : 20 H_2O	1 h 30	180	7 j	Quartz
FOR 39	Al_2O_3: 1 P_2O_5: 20 IL2 : 1HF : 10 H_2O	1 h 30	180	7 j	AlPO-11
FOR 40	Al_2O_3: 1 P_2O_5: 20 IL2 : 0 HF: 10 H_2O	1 h 30	180	7 j	AlPO-34
FOR 41[(a)]	Al_2O_3: 1 P_2O_5: 10 IL2 : 1 HF : 10 H_2O	1 h 30	180	7 j	AlPO-34
FOR 42	Al_2O_3: 1 P_2O_5: 40 IL2 : 1 HF : 10 H_2O	1 h 30	180	7 j	AlPO-34
FOR 43	Al_2O_3 : 2.2 P_2O_5 : 10 IL2 : 1 HF : 10 H_2O	1 h 30	180	7 j	AlPO-41+ Amorphe
FOR 44	Al_2O_3 : 2.2 P_2O_5 : 20 IL2 : 1 HF : 10 H_2O	1 h 30	180	7 j	AlPO-34
FOR 45	Al_2O_3 : 2.2 P_2O_5 : 40 IL2 : 1 HF : 10 H_2O	1 h 30	180	7 j	AlPO-34+ Amorphe
FOR 46	Al_2O_3 : 2.2 P_2O_5 : 10 IL2 : 0 HF: 10 H_2O	1 h 30	180	7 j	Quartz

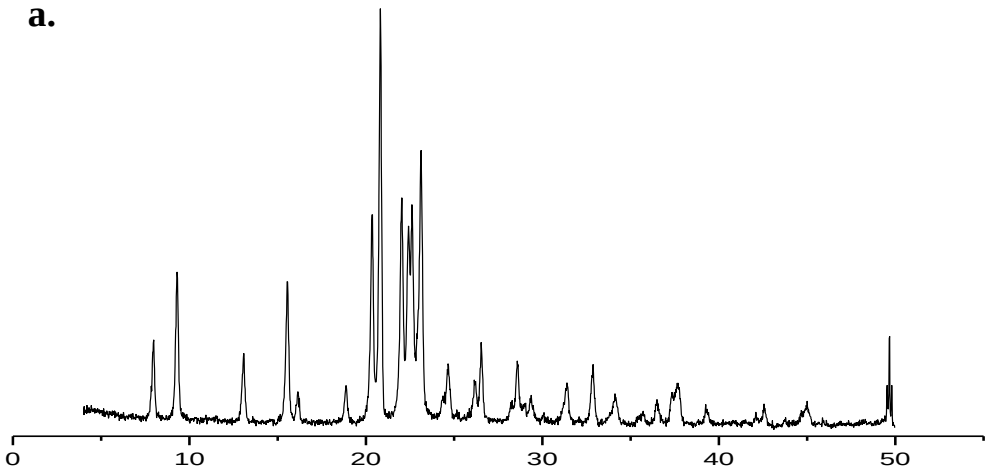
IL2 : 1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride

(a) Le temps d'agitation est de 30 min

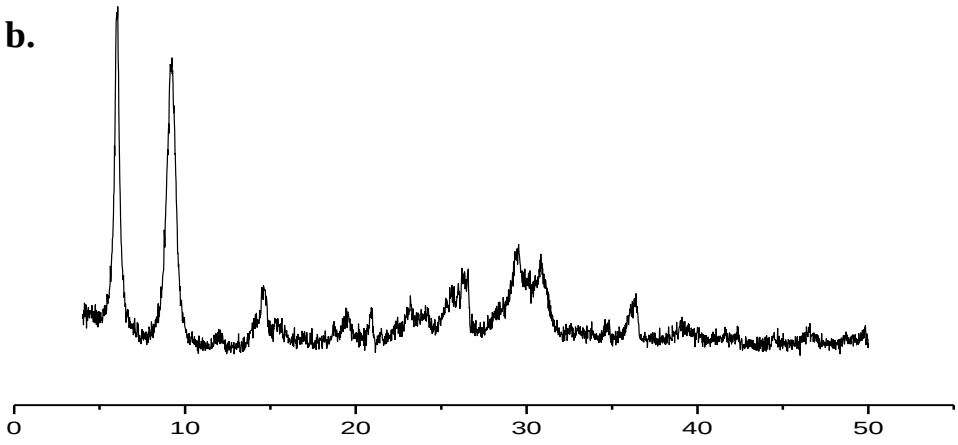
II.2.2. Résultats obtenus par analyse DRX :

L'identification des phases obtenues a été réalisée par DRX. Nous avons sélectionné les diffractogrammes des échantillons FOR 20, FOR 43 et FOR 44 qui sont donnés sur les figures II.2.2 (a, b et c).

a.



b.



Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

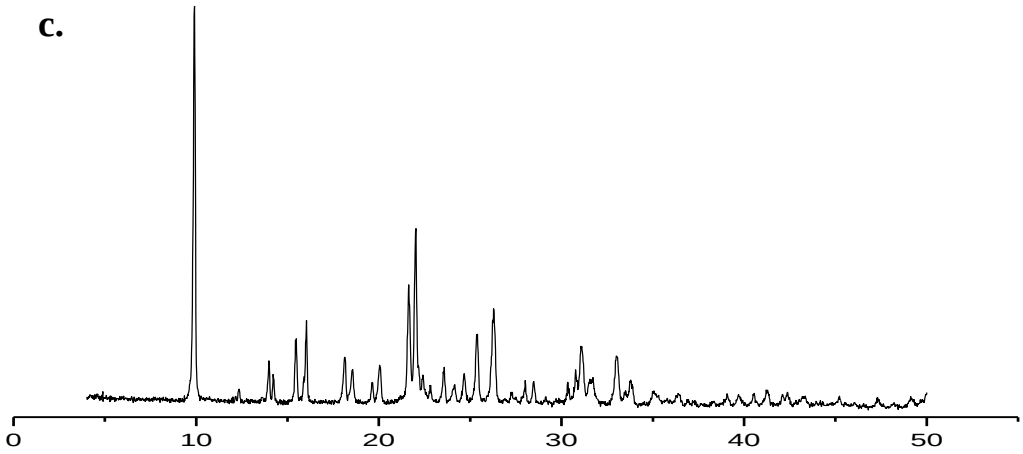


Figure II.2.2 : DRX de l'échantillon FOR 20 (a), FOR 43 (b) et FOR 44 (c)

- **Discussion des résultats d'analyse DRX :**

En utilisant l'agent directeur de structure IL2, plusieurs phases de topologies différentes ont été obtenues telles que les phases, AEL ; CHA et AFO.

La phase AlPO-11 (topologie AEL) a été obtenue dans les cas de FOR 20. Les échantillons FOR 37 et FOR 39, dont les diffractogrammes aux rayons X montrent la présence de cette structure, comme le montre la figure II.2.2 (a). En effet, en l'absence d'ions F^-, des traces d'AlPO-11 ont été formées avec présence de phase quartz (FOR 37). Cependant, dans les mêmes conditions, la phase AlPO-11 pure a été formée (FOR 39). De même, la diminution de la quantité d'IL2, conduit également à une phase d'AlPO-11 pure.

En outre, la durée d'agitation du mélange réactionnel affecte la structure finale, car au lieu d'AlPO-11 (FOR-20) obtenu après 90 min d'agitation, on a obtenu la l'AlPO-34 isostructurale à la chabazite zéolithique, après 30 min d'agitation (FOR 41). En effet, ces deux échantillons ont exactement la même composition molaire mais une durée différente du mélange réactionnel.

Cependant, lorsqu'on augmente la quantité de liquide ionique (de 10 à 40 moles), après 90 min d'agitation, on obtient la phase AlPO-34 (FOR 42) Pure.

En outre, en absence de fluor F^-, l'AlPO-34 peut être obtenue, même à faible quantité d'IL2 (FOR 40).

Il est intéressant de noter que la phase AlPO-34 est rarement obtenue en absence d'ions fluorure car celui-ci est une partie intégrante de la structure en formant des ponts entre Al-F-P dans la charpente de l'AlPO-34, d'où la difficulté de former l'AlPO-34 en absence de F^-. Au mieux de nos connaissances, seul J. Wu et ses collaborateurs [1] ont réclamé la première cristallisation sans fluor d'AlPO-34. Par conséquent, la voie ionothermale, permet aussi quant à elle la formation de l'AlPO-34 en absence de fluor.

Les résultats DRX des échantillons FOR 40, FOR 41 et FOR 42, montrent que la quantité de liquide ionique IL2 affecte la nature des produits finaux et pourrait être réduite en l'absence de F^-.

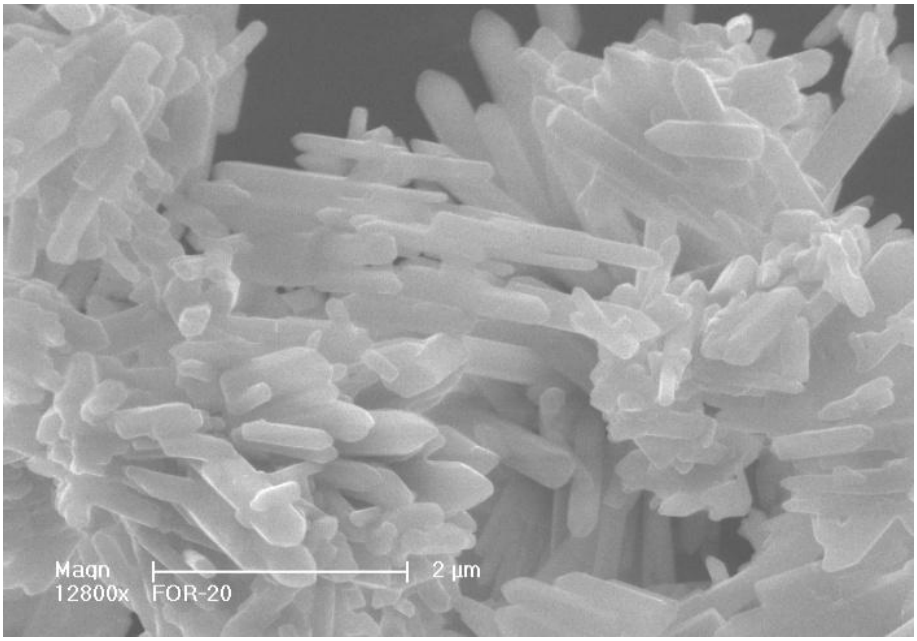
En augmentant la teneur $\frac{P2_2O5}{Al_2O3}$ de 1 à 2,2 moles, on a obtenu des phases AlPO-34 (FOR 44 et FOR 45) et AlPO-41 (FOR 43).

Il est important de noter que, puisque $AlPO_4$-41 (topologie AFO) et AlPO-11 (topologie AEL) sont construits à partir de SBU similaires "unités secondaires de construction", la croissance $\frac{AFO}{AEL}$ est facilement rencontrée. En effet, ils ont plusieurs similitudes structurelles: les phases AEL et AFO sont des tamis moléculaires à pores moyens ayant des canaux elliptiques à 10 anneaux, et leurs structures sont constituées de 4 et 6 anneaux comme unités secondaires de construction. Néanmoins, les topologies AEL et AFO sont rarement rencontrées avec des phosphates de type chabazite tels que AlPO-34.

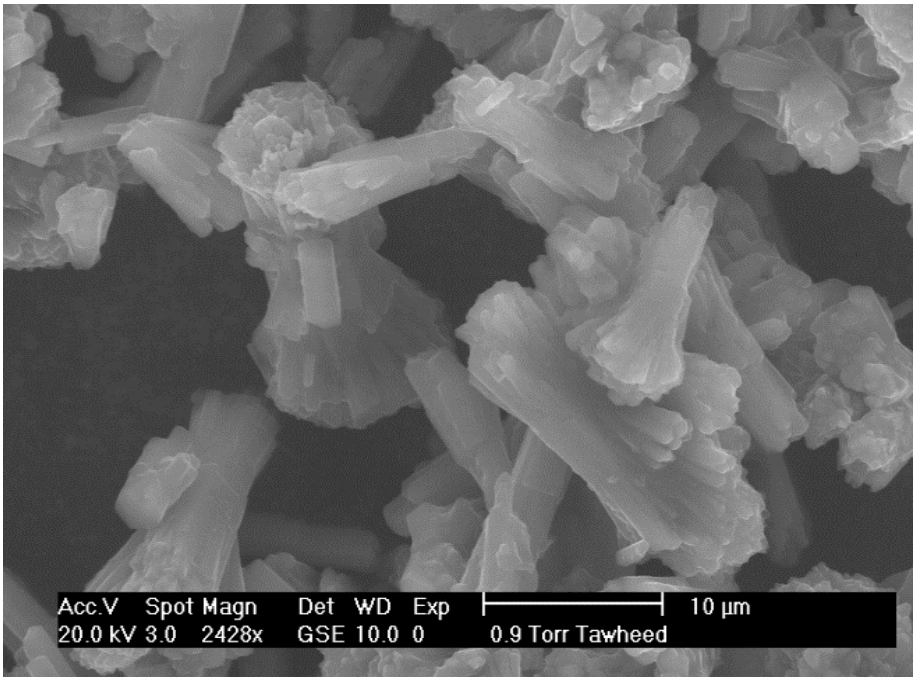
II.2.3. Résultats obtenus par analyse MEB:

Les cristaux des phases obtenus sont examinés aussi au microscope éléctronique à balayage, les photos MEB sont données sur les figures II.2.3

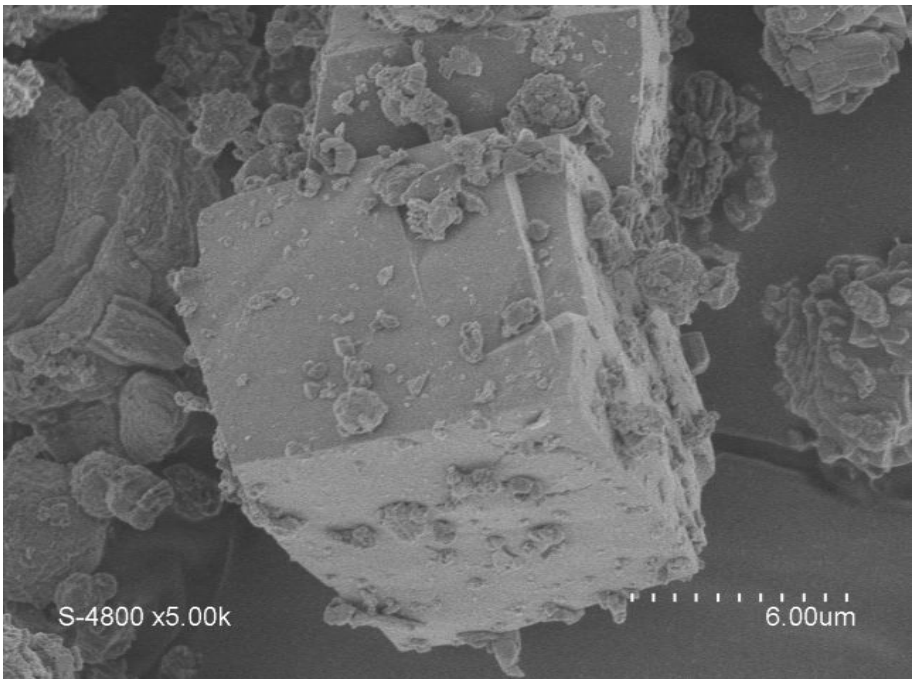
a.



b.



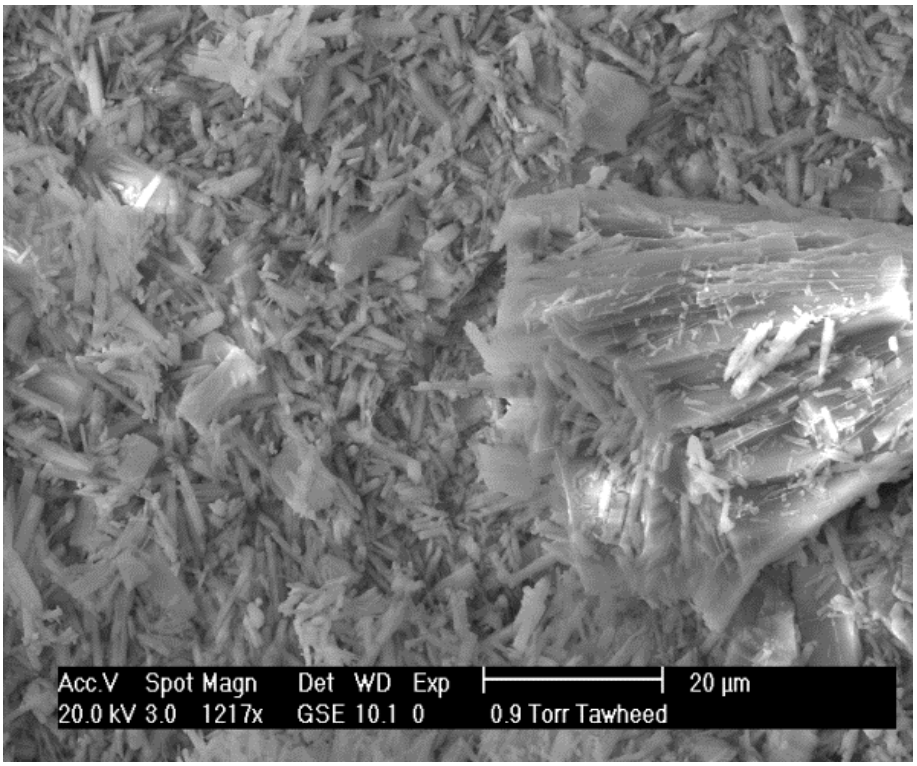
c.


S-4800 x5.00k
6.00um

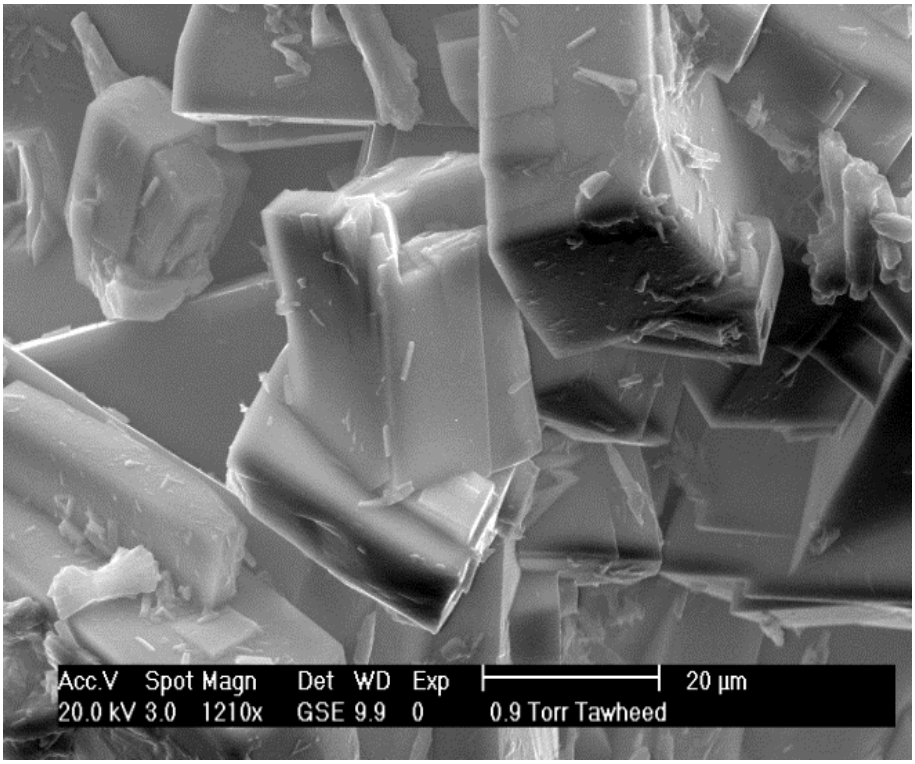
d.

Acc.V Spot Magn Det WD Exp
50 µm
20.0 kV 3.0 607x GSE 10.0 0 0.9 Torr Tawheed

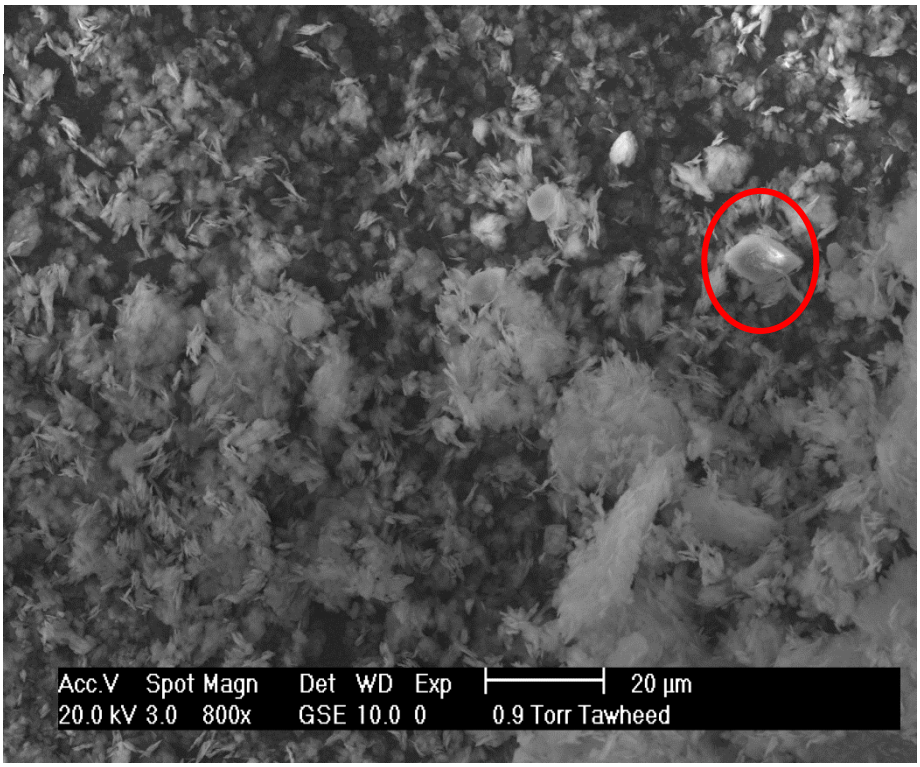
e.


Acc.V Spot Magn Det WD Exp
20 µm
20.0 kV 3.0 1217x GSE 10.1 0 0.9 Torr Tawheed

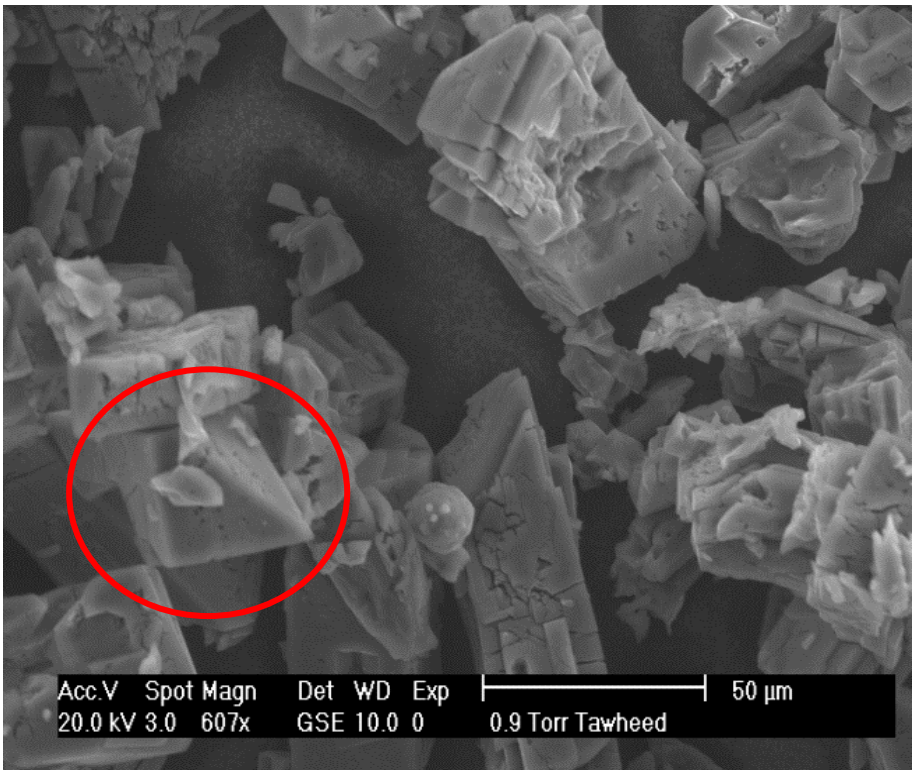
f.


Acc.V Spot Magn Det WD Exp
20 µm
20.0 kV 3.0 1210x GSE 9.9 0 0.9 Torr Tawheed

g.


Acc.V Spot Magn Det WD Exp 20 µm
20.0 kV 3.0 800x GSE 10.0 0 0.9 Torr Tawheed

h.


Acc.V Spot Magn Det WD Exp 50 µm
20.0 kV 3.0 607x GSE 10.0 0 0.9 Torr Tawheed

i.

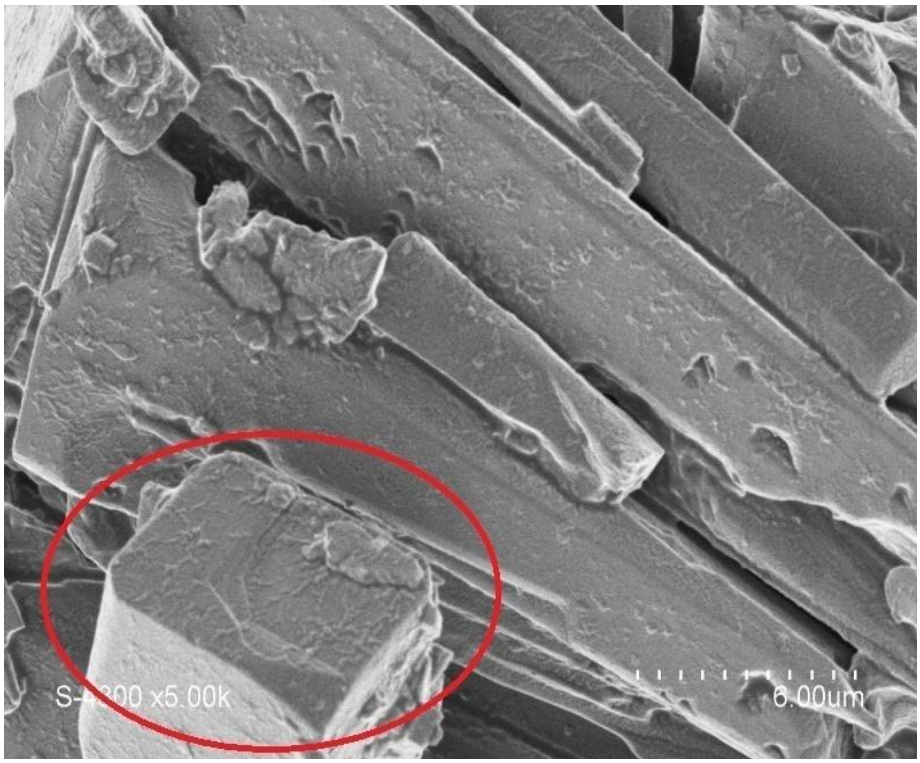


Figure II.2.3 : Photos MEB des échantillons FOR 20 (a), FOR 39 (b), FOR 37 (c), FOR 40 (d), FOR 41 (e), FOR 42 (f), FOR 43 (g) FOR 44 (h) et FOR 45 (i)

- **Discussion des résultats d'analyse MEB :**

On peut voir sur la figure II.2.3 (a) et la figure III.2.3 (b), que les échantillons FOR 20 et FOR 39 présentent la morphologie de type aiguille bien définie d'AlPO-11 (topologie AEL), avec une morphologie pratiquement régulière, uniforme et des particules de taille près de 0,33 µm. En effet, c'est la plus petite taille des cristaux en aiguilles jamais vu auparavant, alors que la morphologie sphérique d'AlPO-11 est proposée par la littérature, en utilisant la synthèse par méthode hydrothermale [6-11]. De plus, des cristaux de formes cubiques détectées sur un échantillon de FOR 37 caractérisent la phase de quartz représentée sur la figure II.2.3 (c), ce qui a été confirmé par des motifs de DRX.

De plus, des images MEB des échantillons FOR 40, FOR 41 et FOR42 correspondant tous à la phase AlPO-34 (topologie CHA) préparée avec une quantité différente d'IL2 ont été présentées sur les figures II.2.3 (d), (e) et (f), respectivement. Différentes morphologies inattendues de l'AlPO-34 (topologie CHA) ont été trouvées. En effet, les cristaux de la même

phase AlPO-34 présentent des couches agglomérées; Cristaux d'aiguille ou de jumelage pour : FOR 40, FOR 41 et FOR 42, respectivement.

Cependant, en augmentant la quantité de $\frac{P2O5}{Al2O3}$ (échantillon FOR 43), on a formé une phase inattendue d'AlPO-41 (topologie AFO) avec une grande quantité de phase amorphe (figure II.2.3 (g) qui pourrait être attribuée à une cristallisation insuffisante. Plusieurs tentatives pour obtenir l'AlPO-41 pur n'ont pas été réussis, alors que la phase d'AlPO-34 (topologie CHA) a été obtenue (échantillons FOR 44 et FOR 45), plutôt que la AlPO-41 (topologie AFO). Les images MEB des échantillons FOR 44 et FOR 45 correspondant aux phases pure et amorphe d'AlPO-34 sont donnés sur la figure II.2.3 (h) et (i). Les photos MEB montrent une forme rhomboédrique de type cubique d'AlPO-34 avec une taille de cristal de 5 µm signalé par un cercle sur la Figure II.2.3 (i).

II.2.4. Résultats de l'analyse élémentaire :

Tableau II.2.4 (a) : Analyse élémentaire EDX en poids de quelques échantillons :

Echantillons	poids (%)					
	Al	**Si**	**P**	**C**	**O**	**F**
FOR 19	13.70	1.65	12.06	30.05	42.06	-
FOR 20	20.29	-	22.78	13.05	42.91	-
FOR 39	8.69	0.11	8.83	46.94	33.31	-
FOR 41	11.27	-	11.27	36.44	39.5	-
FOR 42	8.22	-	7.99	50.48	30.80	-
FOR 44	11.68	-	12.48	35.84	36.48	-

Rapport-Gratuit.com

Tableau II.2.4 (b) : Analyse élémentaire EDX atomiques de quelques échantillons :

Echantillons	Atomique (%)					
	Al	**Si**	**P**	**C**	**O**	**F**
FOR 19	8.33	0.96	6.38	41.01	43.09	-
FOR 20	14.23	-	13.92	20.57	50.78	-
FOR 39	4.83	0.02	4.28	58.66	31.25	-
FOR 41	6.57	-	5.72	47.67	38.80	1.25
FOR 42	4.48	-	3.79	61.72	28.27	1.52
FOR 44	6.90	-	6.39	47.58	36.36	2.5

- **Discussion des résultats d'analyse élémentaire:**

Les résultats présentés ci-dessus montrent le pourcentage en poids des éléments Al, Si et P dans certaines des phases obtenues. SAPO-5, AlPO-11, AlPO-34 et AlPO-41 correspondant respectivement aux échantillons FOR 19, FOR 20, FOR 41 et FOR 43 sont choisis.

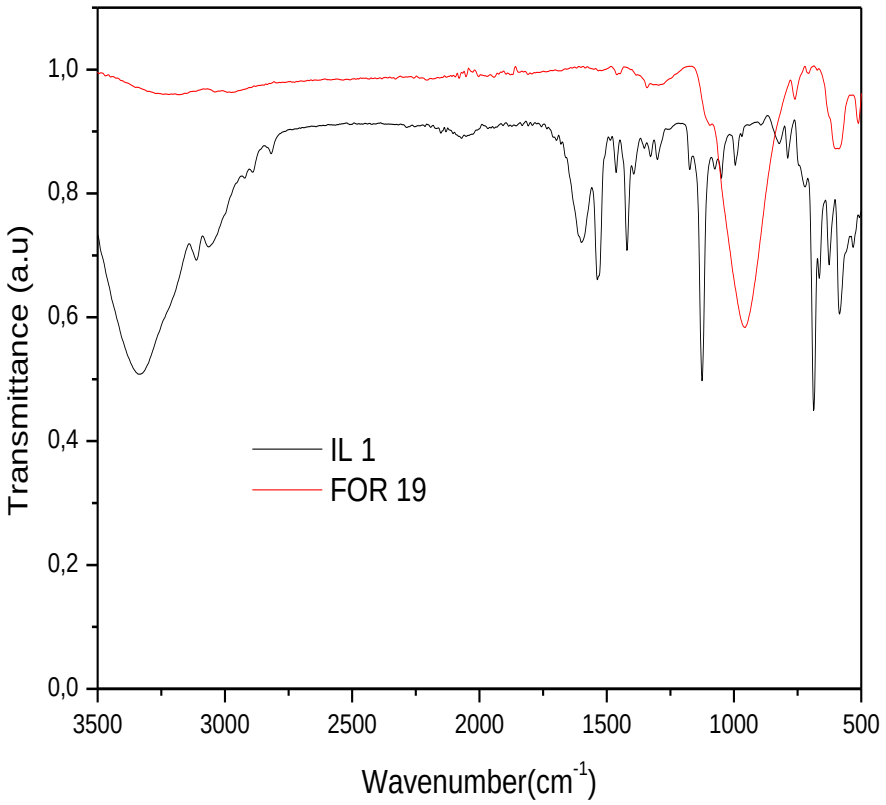
Tout d'abord, comme on s'y attendait, les rapports atomiques $\frac{Al}{P}$ et $\frac{Al}{Si+P}$ des produits, sont légèrement plus proches de 1, ce qui est conforme à la littérature. Quelques quantités de chlorure et d'azote ne sont pas présentées, c'est pour cette raison que le total n'est pas près de 100%.

Cependant, des rapports inattendus de C sont signalés sur échantillon FOR 19 (SAPO-5) et FOR 20 (AIPO-11) préparés à la fois par la molécule IL1 ($C_6H_{11}ClN_2$). En effet, pour FOR 19, le rapport atomique de 8,33% correspondent à deux tétraèdres $Al(P,Si)O_4$, tandis que 41,01% de carbone, correspondant à 1,7 molécule d'IL1. Bien que l'analyse de l'échantillon FOR 20, montrer trois tétraèdres $AlPO_4$ pour seulement 0,89 molécule d'IL1. On peut supposer qu'une dégradation partielle de la molécule IL1 a eu lieu lors de la cristallisation, comme l'a confirmé par la spectroscopie infrarouge.

D'un autre côté, les autres échantillons préparés par la molécule IL2 ($C_{11}H_{13}ClN_2$), la correspondance de la charpente inorganique et la molécule organique dépend de la nature de la phase formée. Dans le cas d'AlPO-11 (échantillon FOR 39), l'analyse montre que pour chaque 1,6 tétraèdre $AlPO_4$, il y a 1,7 molécule d'IL2, cela est dans un bon accord. Considérant que, pour AIPO-34 correspondant aux autres échantillons, FOR 41 et FOR 44, deux tétraèdres $AlPO_4$ correspondant à 1,4 molécule d'IL2, on trouve, qui est relativement accepté. Néanmoins, l'analyse de FOR 42 correspondant à la même phase AIPO-34 montre une légère différence, parce que, seulement 1,4 tétraèdre $AlPO_4$ correspond à 1,8 molécule d'IL2. Cela pourrait être attribué à un excès d'extra-cadre du composé organique.

II.2.5. Résultats obtenus par analyse IR-ATR:

a.



Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

b.

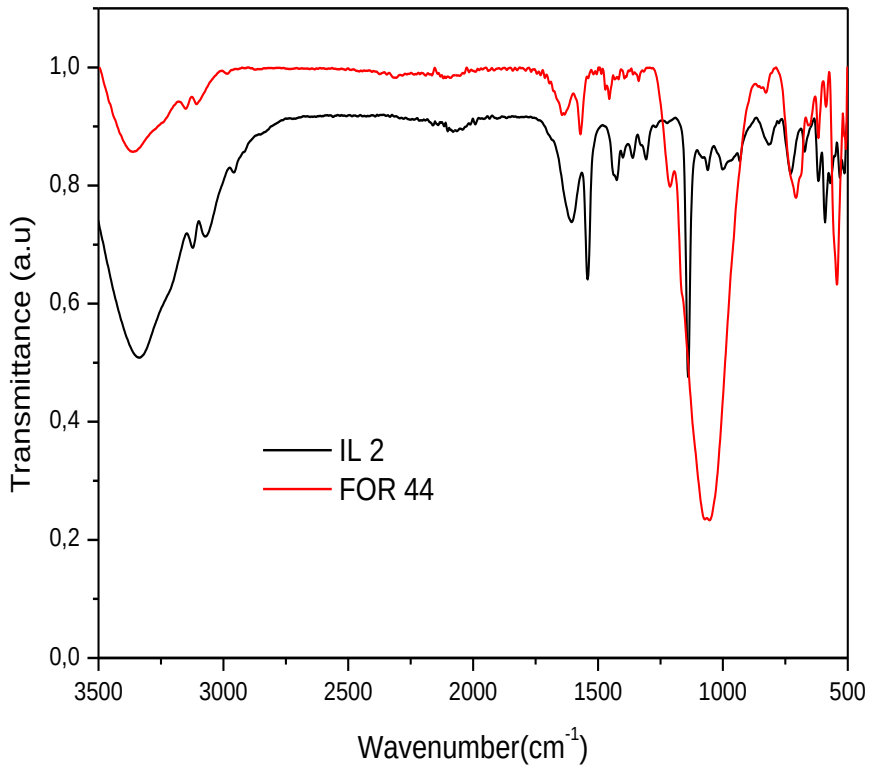


Figure II.2.5 : IR-ATR des échantillons superposés avec le IL ; FOR 19/IL1 (a) et FOR 44/ IL2 (b)

- **Discussion des résultats d'analyse IR/ATR:**

Afin d'étudier le rôle du liquide ionique [emim] Cl dans la formation du tamis moléculaire, le sel pur [emim] Cl tel que synthétisé et nos multiples échantillons ont été caractérisés par spectroscopie FT-IR. Comme on peut le voir sur la figure II.2.5, plusieurs bandes d'absorption IR à 3370, 3100, 2926, 1638, 1539 and 1406 cm^{-1}, qui ont été trouvés dans le spectre du pur sel [emim] Cl, ont été observés dans le spectre obtenu par synthèse des échantillons. Ceci indique la présence de molécules [emim] Cl telle qu'elle est dans la matrice inorganique.

D'autre part, les bandes caractéristiques de CHA, qui vibrent à 1100 (Al-O-P interne étirage asymétrique), 550 (liaison externe double anneau) ont été détectés dans les bandes d'absorption du FOR 44 synthétisé.

II.2.6. Résultats obtenus par analyses thermiques ATG-DTG:

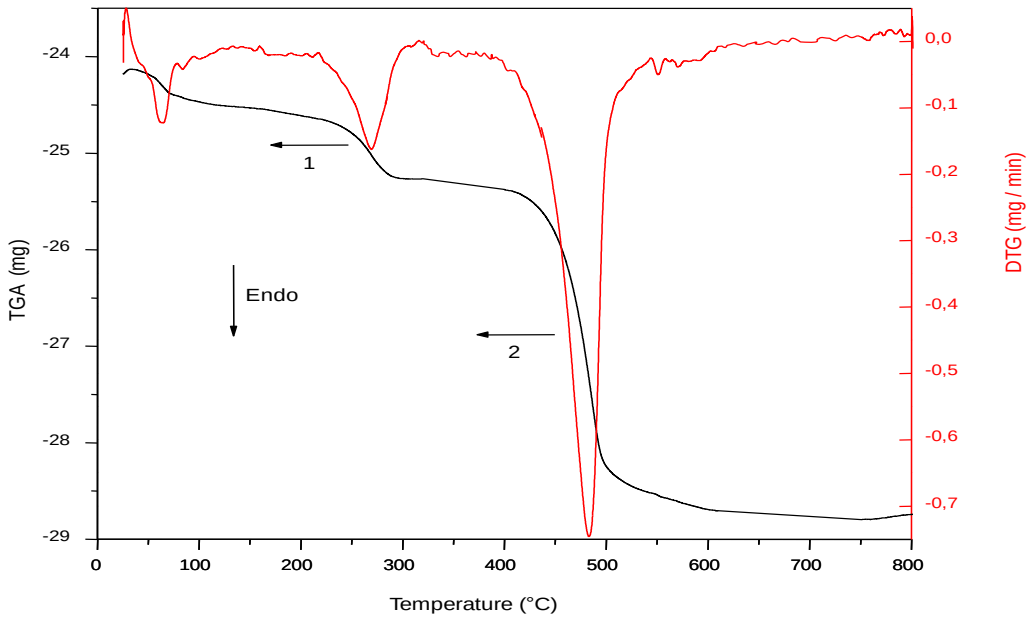


Figure II.2.6 : ATG-DTG de l'échantillon FOR 44.

- **Discussion des résultats thermiques :**

Toutes les courbes ATG ont des aspects similaires. A titre d'exemple, les courbes TG-DTG obtenues par synthèse FOR 44 sont données sur la Figure II.2.6. Ces courbes présentent des pertes de poids en trois étapes, qui peut être clairement observée avant 120°C, 200-320°C et 400-550°C, une gamme de températures pour les échantillons synthétisés. La première étape correspond à l'élimination de l'eau physiquement adsorbée de la surface externe du tamis moléculaire. La seconde perte de poids (1) est due à la décomposition d'une partie alkyle cassée du liquide ionique. La dernière étape (2) est probablement liée à la

poursuite de la suppression de la dernière partie de résidus organiques et la libération d'environ 17,7% de [emim] Cl occlus dans le cadre des micropores AlPO.

II.2.7. Résultats d'analyse d'adsorption d'azote

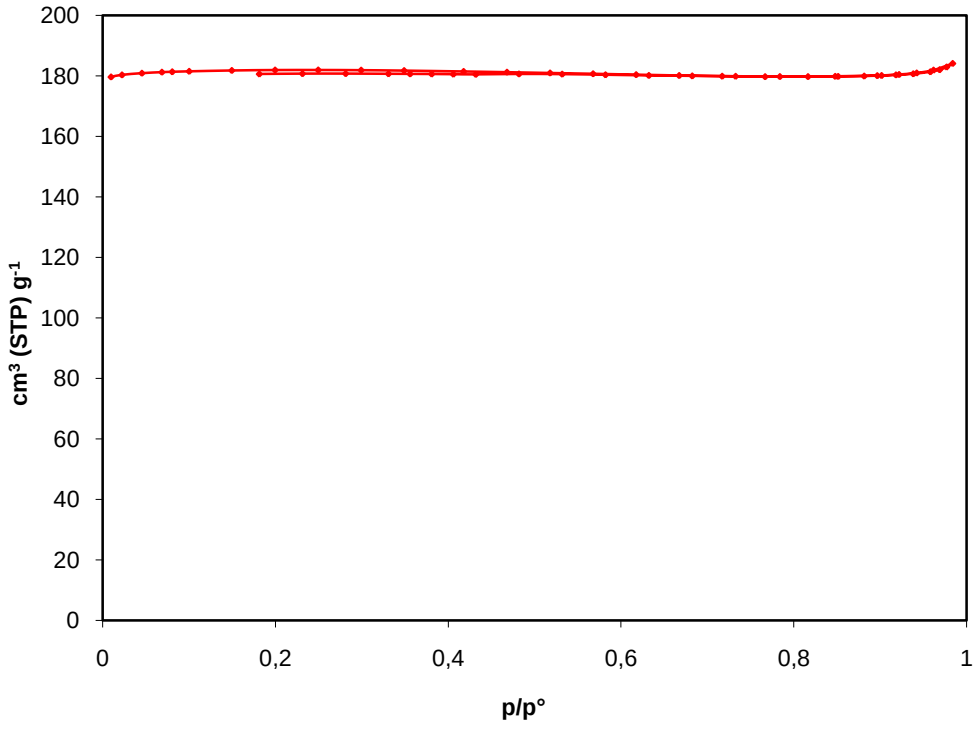


Figure II.2.7 : Résultats d'analyse d'adsorption de N_2 (échantillon FOR 44).

L'analyse par adsorption d'azote montre une isotherme de type I typique à celle des matériaux microporeux avec une surface spécifique : S_{BET} = 516,3381 m^2/g et un volume microporeux : V_m = 117,8854 cm^3/g.

Nous remarquons une augmentation rapide de la quantité adsorbée, l'équilibre est atteint très rapidement ce qui signifie une parfaite microporosité et une homogénéité des tailles des cristallites.

II.3. Synthèse hydrothermale

A titre de comparaison, nous avons aussi réalisé des synthèses en présence du solvant eau en utilisant d'autres structurants organiques mais en gardant des compositions chimiques similaires. Les résultats sont regroupés dans les tableaux suivants.

- Synthèse en présence de triethylamine :

Toutes les synthèses réalisées en présence de la triethylamine ont conduit, soit à des phases fermées soit à la phase amorphe. Les synthèses ont été faites en utilisant l'isopropoxyde d'aluminium comme source d'aluminium à partir de la composition suivante :

1 Al_2O_3 : 1 P_2O_5 : 1 TriEA : 13~40 H_2O.

a) Synthèse en présence de cyclohexylamine

Les synthèses réalisées en présence du **cyclohexylamine** à partir de la composition :

0.25~1 Al_2O_3 : **0.25~1** P_2O_5 : **0.24~0.5** SiO_2: **0.15** CHA : **13~20** H_2O

On a utilisé la silice fumée comme source de silicium, l'sopropoxyde d'aluminium comme source d'aluminium. Les résultats sont présentés sur le tableau II.3.1.

Tableau II.3.1. Résultats des synthèses réalisées en présence du **cyclohexylamine**

Echantillon	Composition	Agitation + murissement	Température (°C)	Durée de cristallisation (heure)	Phase formée
FOR 03	$0.25Al_2O_3:0.25P_2O_5:0.5SiO_2:13H_2O$	1h30 10 min	200	4 h	Amorphe
FOR 04	$0.25Al_2O_3:0.25P_2O_5:0.5SiO_2:13H_2O$	1h30 10 min	180	24 h	Amorphe
FOR 05	$0.25Al_2O_3:0.25P_2O_5:0.5SiO_2:13H_2O$	1h30 10 min	150	72 h	Amorphe
FOR 06	$0.25Al_2O_3:0.25P_2O_5:0.5SiO_2:13H_2O$	1h30 48 h	200	4 h	Amorphe
FOR 07	$0.25Al_2O_3:0.25P_2O_5:0.5SiO_2:13H_2O$	1h30 48 h	200	3 h	Amorphe
FOR 08	$1\ Al_2O_3:1\ P_2O_5:0.24\ SiO_2:20H_2O$	2 h 2 h	200	2 h	Amorphe
FOR 21[(a)]	$0.25Al_2O_3:0.25P_2O_5:0.5SiO_2:13H_2O$	1h30 48 h	200	4 h	Mélange de phases SAPO
FOR 22[(a)] [(b)]	$0.25Al_2O_3:0.25P_2O_5:0.5SiO_2:13H_2O$	1h30 48 h	200	4 h	Mélange de phases SAPO

(a) Catapal B est la source d'aluminium

(b) Ludox est la source de silicium

b) Synthèse en présence de l'ethercouronne :

Les synthèses réalisées en présence du 15 crown-5, ont eu lieu en utilisant un structurant non conventionnel en l'occurrence l'ethercouronne, à partir de la composition :

1 Al_2O_3 : **1** P_2O_5 : **0.5~8.2** NaOH: **0~10** SiO_2: **0.5** 15 Crown-5 : **0~1** HF: **40** H_2O

En utilisant le Ludox en tant que source de silicium et le catapal comme source d'aluminium. Les résultats sont présentés sur le tableau II.3.2

Tableau II.3.2 : Résultats des synthèses réalisées en présence du **15 crown-5** à partir de la composition : **1** Al_2O_3 : **1** P_2O_5 : **0.5~8.2** NaOH: **0~10** SiO_2: **0.5** 15 Crown-5 : **0~1** HF: **40** H_2O

Echantillon	Composition	Agitation + Murissement	Température (°C)	Durée de cristallisation (heure)	Phase formée
FOR 09[(a)]	0.5 NaOH: 1 HF: 0 SiO_2	1 h 30	130	48 h	AlPO-15
FOR 10[(a)]	8.2 NaOH: 1 HF: 0 SiO_2	1 h 30	130	48 h	AlPO-34
FOR 11[(a)]	8.2 NaOH: 1 HF: 10 SiO_2	1 h 30	130	48 h	SAPO-5 + AlPO-37
FOR 12[(b)]	8.2 NaOH: 1 HF: 0 SiO_2	1 h 30	130	48 h	Mélange de phases AlPO
FOR 13[(b)]	8.2 NaOH: 1 HF: 10 SiO_2	1 h 30	130	48 h	Mélange de phases SAPO
FOR 14[(b)]	8.2 NaOH: 0 HF: 10 SiO_2	1 h 30	130	48 h	Mélange de phases SAPO
FOR 23[(a)]	8.2 NaOH: 1 HF: 10 SiO_2	1 h 30	170	24 h	SAPO-16 + Amorphe
FOR 24[(b)]	8.2 NaOH: 1 HF: 10 SiO_2	1 h 30	170	24 h	SAPO-16 + Amorphe

(Ludox est la source de silicium)

(a) Catapal B est la source d'aluminium

(b) $NaAlO_2$ est la source d'aluminium

- **Analyses par DRX :**

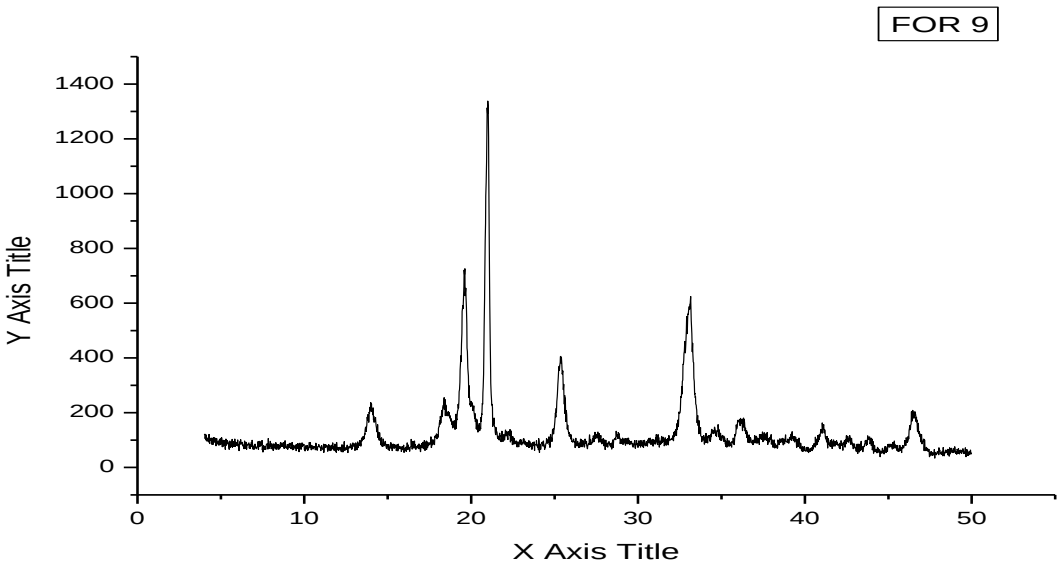


Figure II.3 (a) : DRX de l'échantillon FOR 9

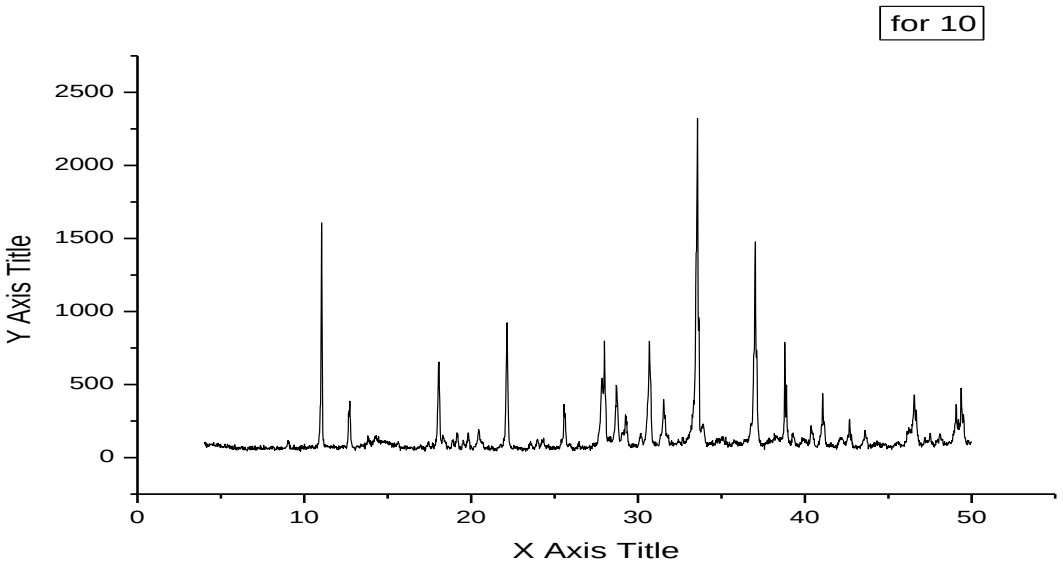


Figure II.3 (b) : DRX de l'échantillon FOR 10

c) Synthèse en présence de la diethylamine

Les synthèses réalisées en présence de la diethylamine ont eu lieu en utilisant la composition :

0.25~1 Al_2O_3 : 0.25~1 P_2O_5 : 0.5~8.2 NaOH: 0~10 SiO_2: 0.5 15 DiEA : 0~1 HF: 40 H_2O

En utilisant la silice fumée en tant que source de silicium et le catapal comme source d'aluminium. Les résultats sont présentés sur le tableau II.3.3

Tableau II.3.3: Résultats des synthèses réalisées en présence du diéthylamine

Echantillon	Composition	Agitation + murissement	Température (°C)	Durée de Cristallisation (heure)	Phase formée
FOR 25[(a)]	$1Al_2O_3$:$1P_2O_5$:8.2NaOH:0.5DiA:1HF: $10SiO_2$: $40H_2O$	1 h 30	170	24 h	SAPO-34
FOR 26 [(b)]	$1Al_2O_3$:$1P_2O_5$:8.2NaOH:0.5DiA:1HF: $10SiO_2$: $40H_2O$	1 h 30	170	24 h	SAPO-16
FOR 27[(c)]	$0.25Al_2O_3$:$0.25P_2O_5$:0.15DiA:0HF: 0.5 SiO_2:13 H_2O	1h30 48 h	200	4h 30	Mélange de phases SAPO
FOR 32[(b)]	$1Al_2O_3$:$1P_2O_5$:8.2NaOH:0.5DiA:0HF: $10SiO_2$:40 H_2O	1 h 30	170	24 h	Mélange de phases SAPO

(a) Catapal B est la source d'aluminium

(b) $NaAlO_2$ est la source d'aluminium

(c) Isopropoxyde d'aluminium est la source d'aluminium

d) Synthèse en présence de Tétraethylammonium TEAOH

Les synthèses réalisées en présence du TEAOH ont eu lieu en utilisant la composition :

0.25~1 Al_2O_3 : 0.25~1 P_2O_5 :8.2 NaOH: 0.5~10 SiO_2: 0.15~0.5 TEAOH : 0~1 HF: 13~40 H_2O

En utilisant la silice fumée en tant que source de silicium et le catapal comme source d'aluminium. Les résultats sont présentés sur le tableau II.3.4.

Rapport-Gratuit.com

Tableau II.3.4: Résultats des synthèses réalisées en présence du Tétraéthylammonium hydroxide

Echantillon	Composition	Agitation + Murisse-ment	Température (°C)	Durée de Cristallisation (heure)	Phase formée
FOR 28[(a)]	$1Al_2O_3$:$1P_2O_5$:8.2NaOH:0.5TEAH: 1HF:$10SiO_2$:$40H_2O$	1 h 30	170	24 h	Mélange de phases SAPO
FOR 29[(b)]	$1Al_2O_3$:$1P_2O_5$:8.2NaOH:0.5TEAH: 1HF:$10SiO_2$:$40H_2O$	1 h 30	170	24 h	Mélange de phases SAPO
FOR 30[(c)]	$0.25Al_2O_3$:$0.25P_2O_5$:0.15TEAH: 0HF: $0.5SiO_2$:$13H_2O$	1h30 48 h	200	4h	**SAPO-34**
FOR 31[(b)]	$1Al_2O_3$:$1P_2O_5$:8.2NaOH:0.5TEAH:0 HF:$10SiO_2$:$40H_2O$	1 h 30	170	24 h	Mélange de phases SAPO
FOR 33[(a)]	$1Al_2O_3$:$1P_2O_5$:8.2NaOH:0.5TEAH:1 HF:$10SiO_2$:$40H_2O$	1 h 30	170	24 h	Mélange de phases SAPO
FOR 34[(b)]	$1Al_2O_3$:$1P_2O_5$:8.2NaOH:0.5TEAH:1 HF:$10SiO_2$:$40H_2O$	1 h 30	170	72 h	Mélange de phases SAPO
FOR 35[(c)]	$1Al_2O_3$:1P2O5:0NaOH:0.5TEAH:0 HF: $10SiO_2$:40 H_2O	1h30 48 h	170	72 h	**SAPO-Mordénite**
FOR 36[(b)]	$1Al_2O_3$:$1P_2O_5$: 8.2NaOH: 0.15TEAH: $10SiO_2$: $40H_2O$	1 h 30	200	4h	Mélange de phases SAPO

(a) Catapal B est la source d'aluminium

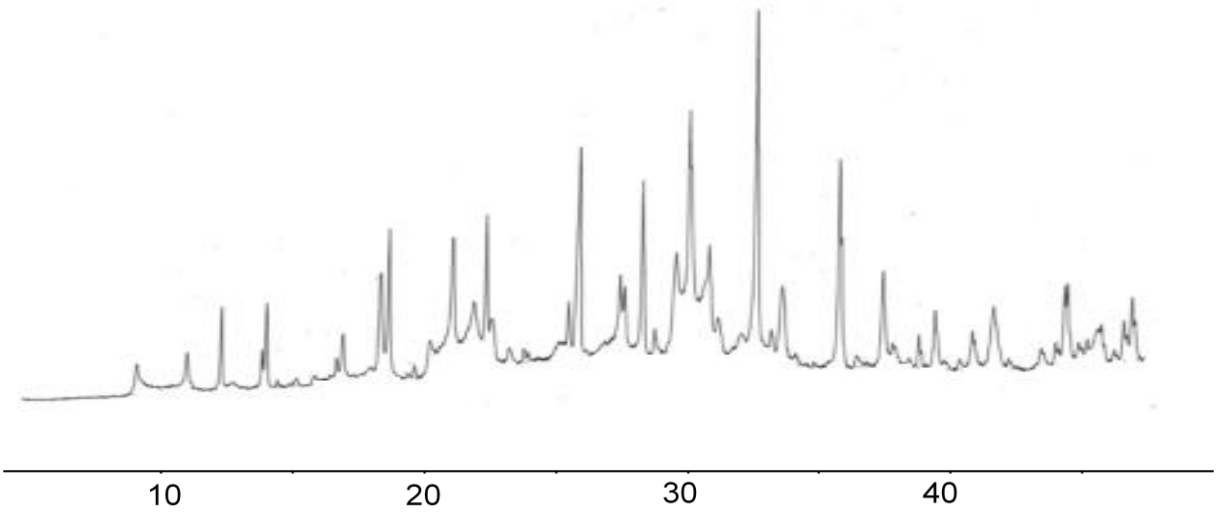
(b) $NaAlO_2$ est la source d'aluminium

(c) Isopropoxyde d'aluminium est la source d'aluminium

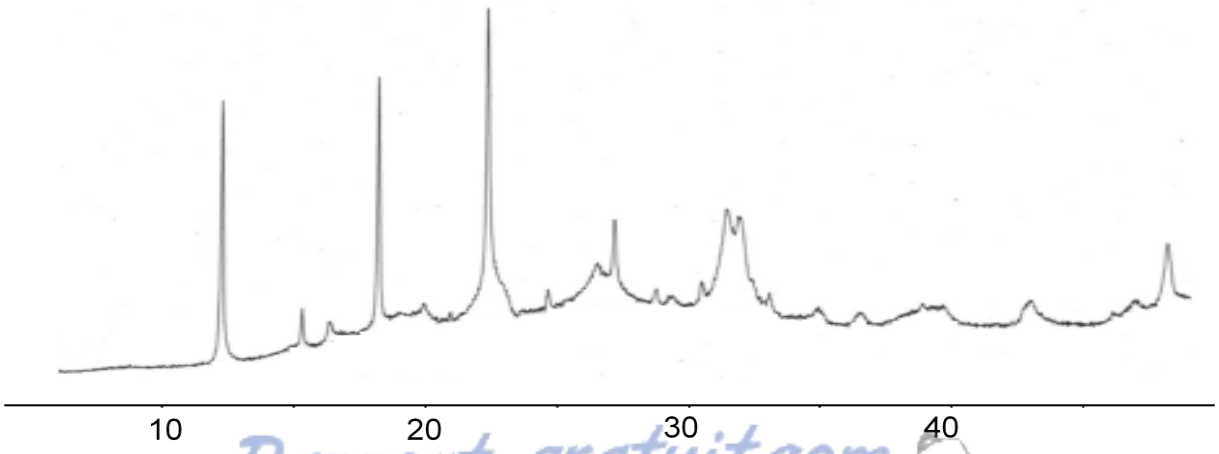
Les résultats donnés dans le tableau II.3.4, montrent que l'utilisation du tetraethylammonium en tant que structurant et un murissement de 48h a permis d'avoir deux types de structures isostructuraux aux zéolithes la SAPO-34 (FOR 30) isostructurale à la chabazite et la SAPO-Mordénite (FOR-35) isostructurale à la zéolithe mordénite. Nous notons que c'est le premier matériau isostructural à la mordénite. En effet, nous n'avons trouvé aucun matériau de structure similaire à la zéolithe dans la littérature.

- **Analyses par DRX :**

a.

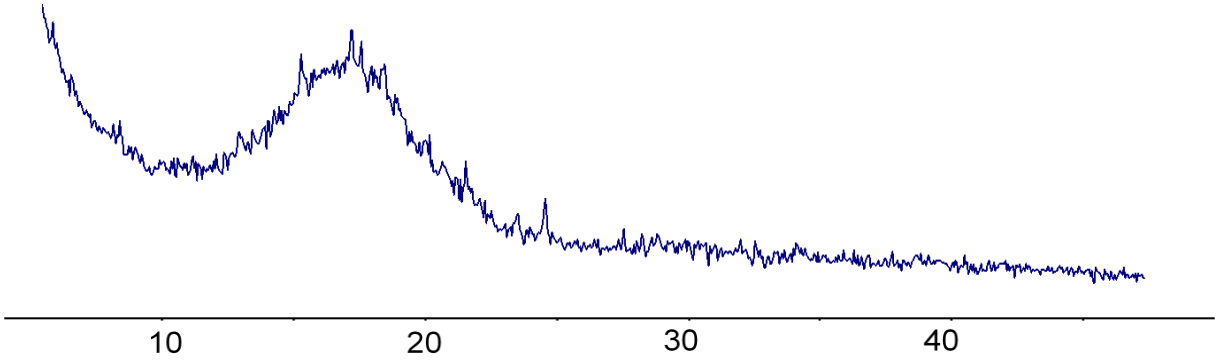


b.

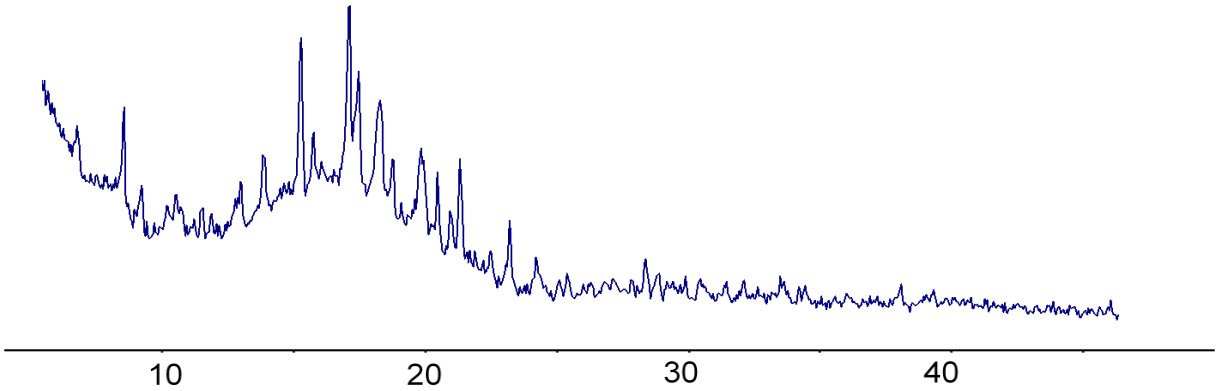


Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

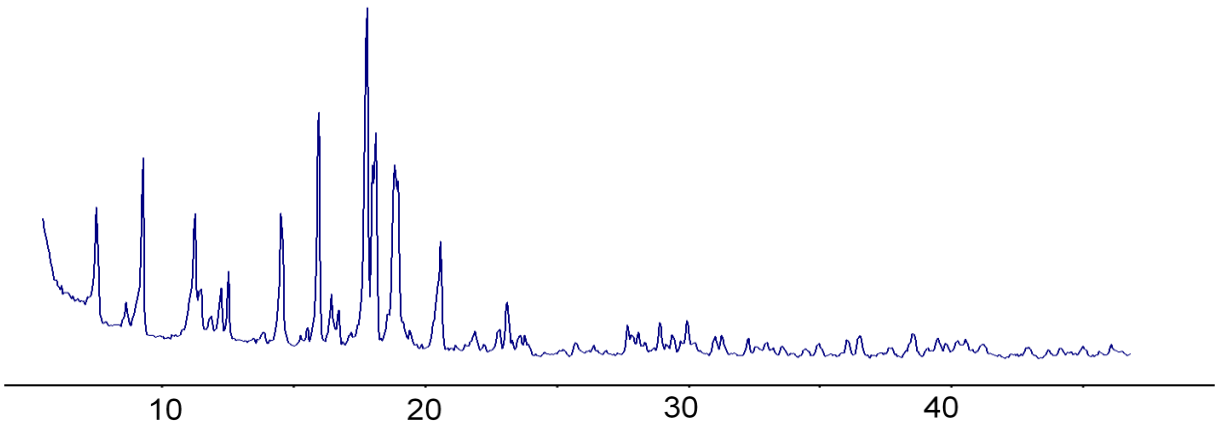
c.



d.



e.



f.

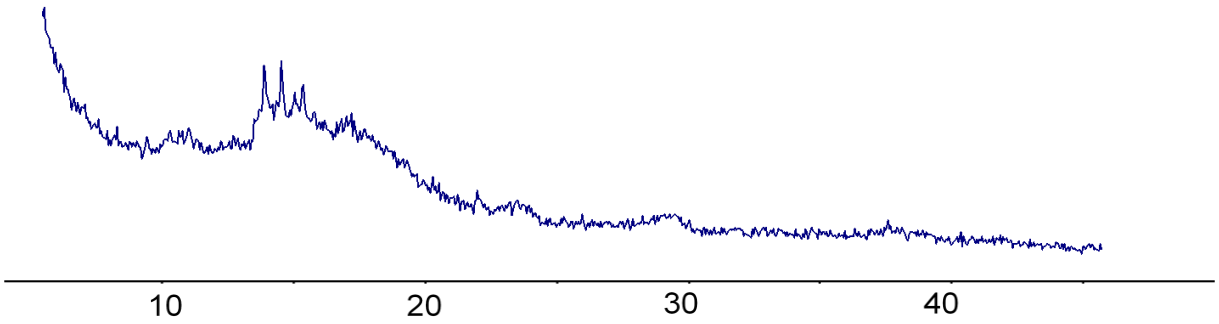
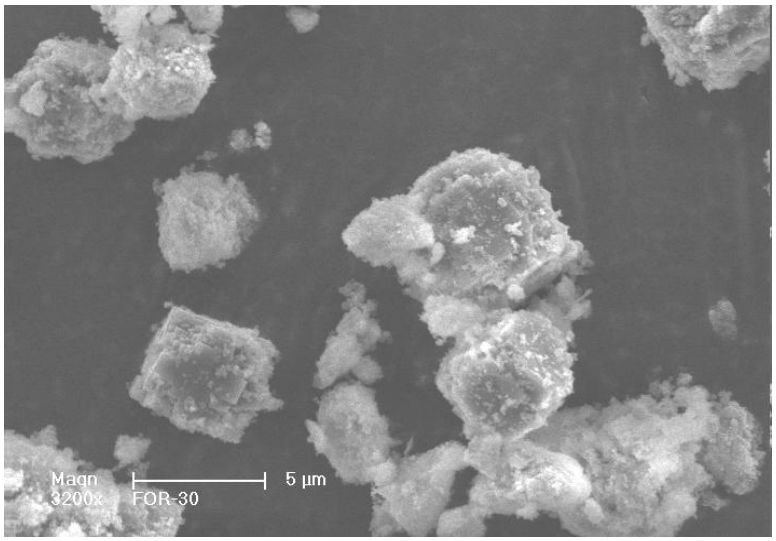


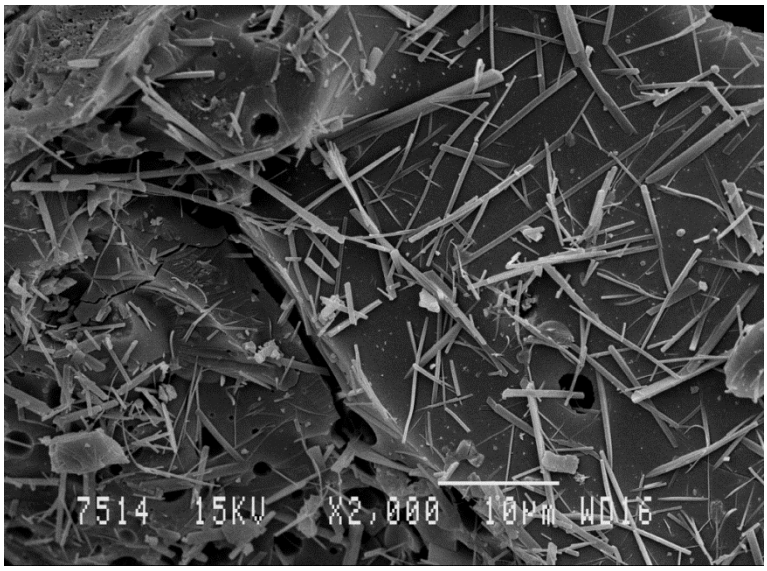
Figure II.3 (c) : DRX de l'échantillon FOR 28 (a), FOR 30 (b), FOR 33 (c), FOR 34 (d), FOR 35 (e) et FOR 36 (f).

- **Analyse par MEB**

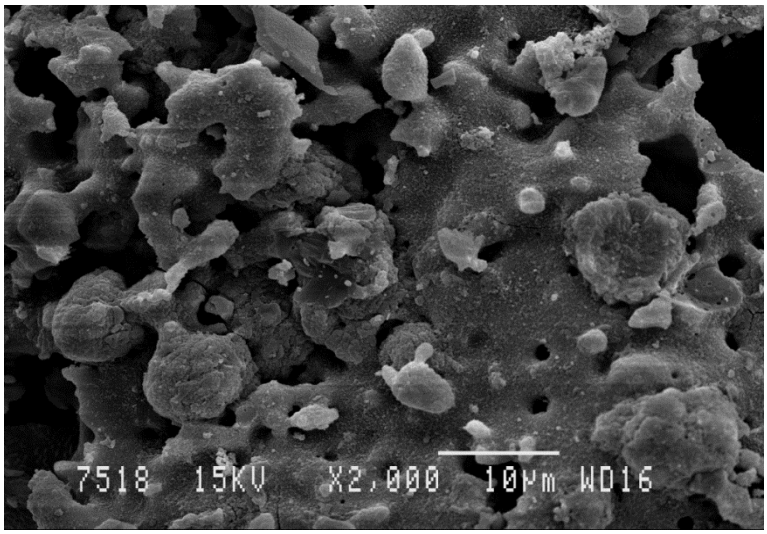
a.



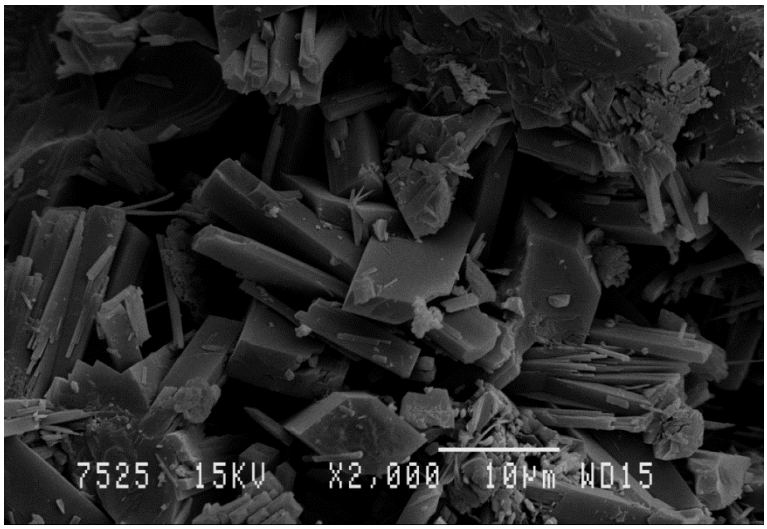
b.


7514 15KV X2,000 10Pm WD16

c.


7518 15KV X2,000 10Pm WD16

d.


7525 15KV X2,000 10Pm WD15

e.

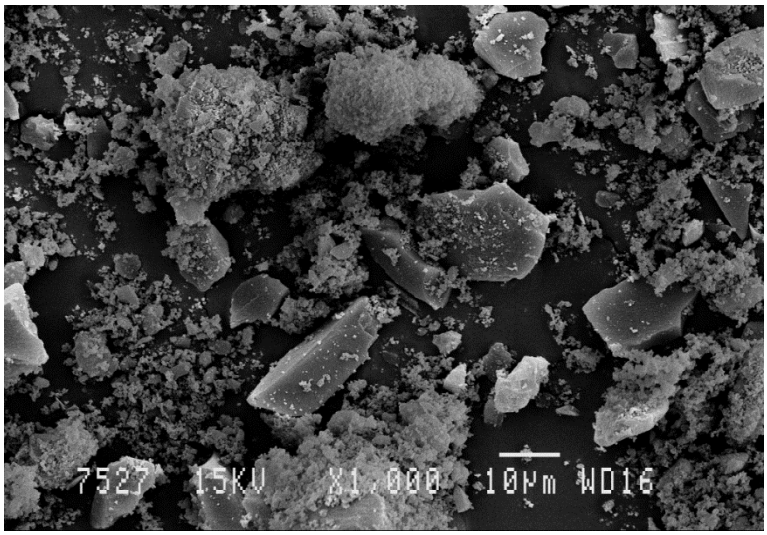


Figure II.3 (d): Photos MEB des échantillons FOR 30 (a), FOR 33 (b), FOR 34 (c), FOR 35 (d) et FOR 36 (e).

- **Discussion des résultats d'analyse MEB :**

On peut voir d'après la figure II.3 (d) : (a) que la morphologie de l'échantillon FOR 30 est typique à celle de la SAPO-34 (FOR 30) avec un léger amorphe autour des cristaux et on remarque aussi que la figure II.3 (d) : (d) qui correspond à la SAPO-mordénite (FOR 35) présente des grains bien cristallisés.

- **Analyse chimique par EDX de l'échantillon FOR 30**

Ref : Si : PB/H (Beta-H) Al; P; O: AlPO4.xH2O
Eléments tous analysés (Normalisé)

II.3.5 (a) : Tableau descriptif d'analyse chimique par EDX de l'échantillon FOR 30 (Tous les résultats sont en pourcentage atomique)

Descriptif	O	Al	Si	P	Cl	K	Total
Spectre 1*	65.19	19.32	4.55	10.85	0.08		100.00

Spectre 2*	63.17	18.87	5.29	12.55	0.12		100.00
Spectre 3*	62.85	18.73	4.92	13.43	0.09		100.00
Spectre 4	64.50	20.69	5.23	9.37	0.13	0.08	100.00
Spectre 5*	62.69	19.89	5.72	11.62		0.09	100.00
Spectre 6*	62.63	19.24	6.03	12.11			100.00
Spectre 7	63.49	18.98	11.35	5.92	0.17	0.09	100.00
Spectre 8	63.72	17.98	12.19	5.93	0.18		100.00
Spectre 9	62.97	22.43	6.84	7.54	0.21		100.00
Spectre 10	62.47	20.67	8.49	8.03	0.24	0.11	100.00
Spectre 11	65.21	23.38	3.83	7.18	0.29	0.10	100.00

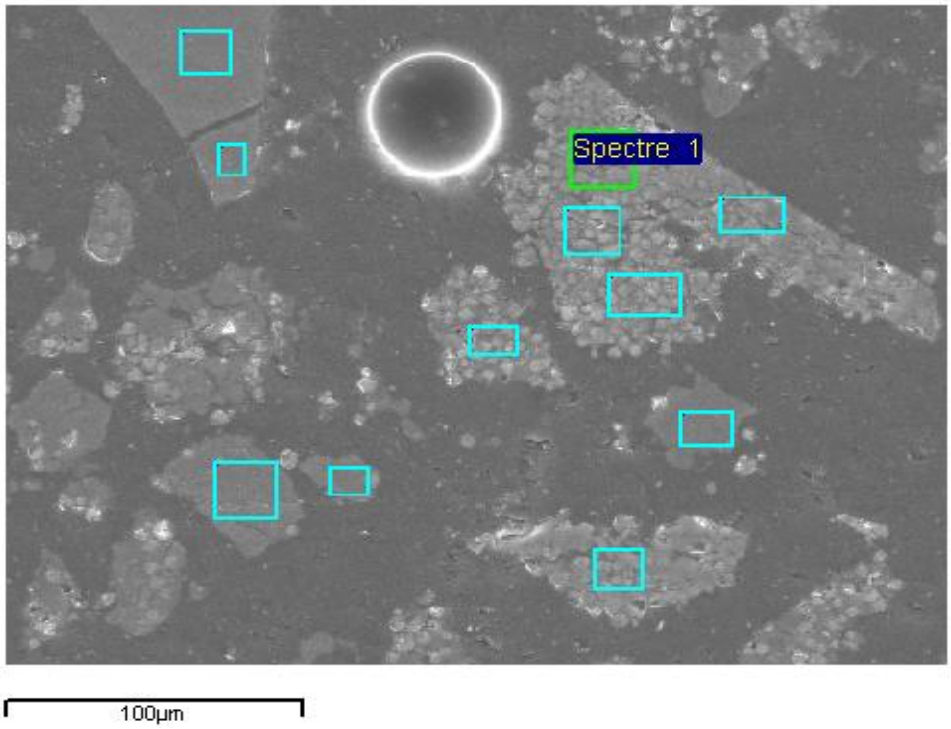


Figure II.3 (e) : Analyse chimique par EDX de l'échantillon FOR 30

II.3.5 (b) : Tableau descriptif d'analyse chimique par EDX de l'échantillon FOR 30 (Tous les résultats sont en pourcentage atomique)

Descriptif	O	Al	Si	P	Cl	K	Total
Spectre 1*	63.43	18.80	5.25	12.28	0.14	0.09	100.00
Spectre 2*	60.73	20.40	6.36	12.50			100.00
Spectre 3*	62.66	19.75	5.74	11.71	0.13		100.00
Spectre 4*	64.01	17.78	6.37	11.56	0.29		100.00
Spectre 5	63.31	19.13	6.70	10.61	0.17	0.08	100.00
Spectre 6	62.82	19.44	6.39	11.05	0.19	0.11	100.00
Spectre 7*	66.35	17.56	4.19	11.54	0.35		100.00
Spectre 8*	62.96	19.41	6.25	11.27	0.11		100.00
Spectre 9	63.54	19.05	5.29	11.71	0.40		100.00
Spectre 10*	63.77	20.22	5.50	10.51			100.00
Spectre 11	63.72	21.08	8.31	6.52	0.26	0.11	100.00

* : zones contenant le plus de cristaux

- **Discussion du résultat d'analyse chimique par EDX :**

On remarque d'après les résultats des deux tableaux que l'analyse EDX confirme la présence des éléments : Si, Al, P dans l'échantillon FOR-30 qui est un produit SAPO contenant du Silicium, Aluminium et du Phosphore.

Nous avons choisi d'utiliser une application à l'adsorption du colorant Cristal Violet afin de valoriser nos produits synthétisés et les classer dans un domaine d'application approprié.

IV. Application à l'adsorption des colorants :

Le cristal violet est un colorant cationique, il est utilisé dans plusieurs applications. Plusieurs recherches ont été publiées sur la possibilité d'élimination du CV par différents adsorbants [12-16].

Dans cette partie nous allons présenter les résultats de l'adsorption du cristal violet sur deux matériaux rencontrés lors de cette étude, il s'agit de l'AlPO-34 isostructurale à la chabazite préparée en milieu ionothermal et de la phase SAPO-mordénite, isostructurale à la mordénite préparée en milieu hydrothermal.

IV.1. Mode opératoire :

IV.1.1. matériels et appareillages :

- Verreries : fioles jaugées, béchers, pipettes, tubes à essai, seringue…

- Spectrophotomètre UV-visible SPECORD 201 PLUS

- Balance de précision

- Centrifugeuse

- Agitateur magnétique

IV.1.2. Matériaux adsorbants :

Les matériaux adsorbants utilisés dans notre étude sont :

- l'AlPO-34 (synthèse ionothermale)
- SAPO-mordénite (synthèse hydrothermale)

IV.1.3. Adsorption du violet de cristal (CV) :

Notre objectif dans cette partie consiste à déterminer les caractéristiques du système adsorbant/adsorbat

- AlPO-34/violet de cristal
- SAPO-mordénite/violet de cristal

➢ La masse de l'adsorbant est optimisé par 20 mg d'adsorbant

➢ Le pH est fixé à pH=6 (selon la littérature).

IV.1.4. Préparation de la solution mère de CV :

- Dans un premier temps, nous avons préparé une solution mère de cristal violet (1000 ppm) par dissolution de 1g de CV dans 1 litre d'eau distillée.
- Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées c'est-à-dire de 5 à 25 ppm.
- Des courbes d'étalonnages des colorants ont été établies pour déterminer les concentrations résiduelles pour l'analyse.

IV.2. Analyse par spectroscopie UV :

IV.2.1. Détermination de la longueur d'onde λ max :

Le spectrophotomètre SPECORD 210 PLUS nous a servi à déterminer la longueur d'onde maximale d'adsorption (λ max). Cette dernière à été déterminée par établissement de spectre visible d'une solution de concentration 20 ppm de violet de cristal à pH=5. Ce pH correspond à celui de la dissolution du cristal violet commercial en poudre dans de l'eau distillée.

Les résultats de la densité optique en fonction de la longueur d'onde sont reportés dans un graphe contenu dans la figure IV.1. Nous remarquons que la courbe l'évolution de cette densité optique en fonction de la longueur d'onde à une allure gaussienne dont le maximum se situe à 585 nm.

Rapport-Gratuit.com

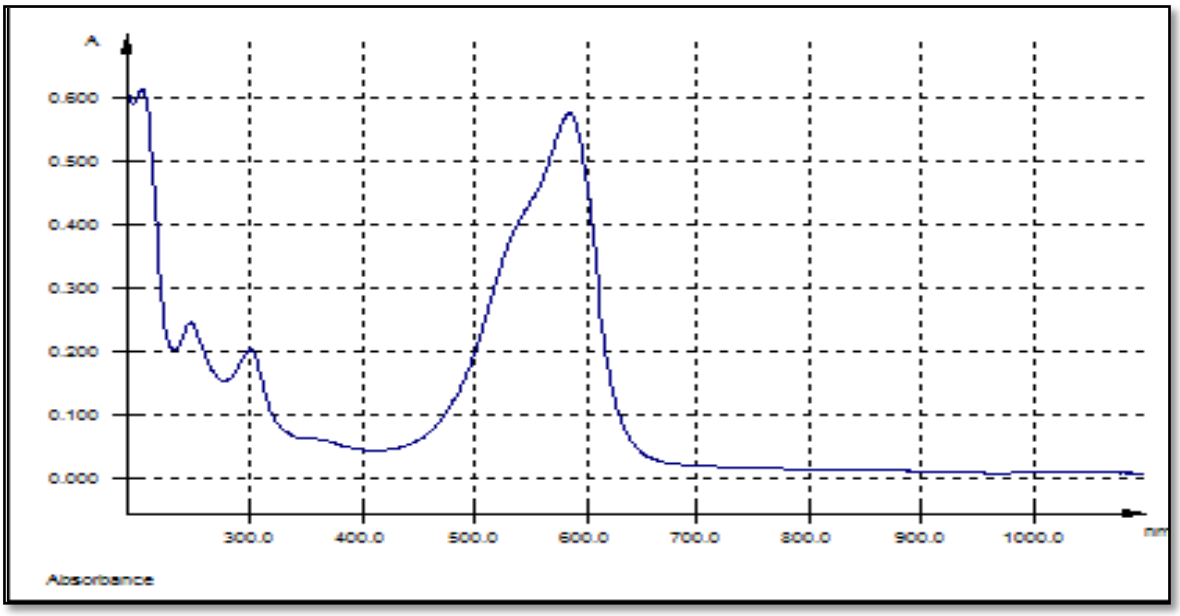


Figure IV.1 **:** Balayage spectrale de l'adsorbant

IV.2.2. Courbe d'étalonnage :

Pour réaliser la courbe d'étalonnage d'adsorption du violet de cristal, nous avons considérés comme longueur d'onde fixée déterminée par notre spectrophotomètre

λmax = 585 nm

Les concentrations en soluté sont variables et allant de 5 ppm à 25 ppm. Le tracé de la courbe d'étalonnage est représenté sur la figure IV.2.

Nous constatons que l'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à une concentration du soluté de 25 mg/L (25 ppm), avec un coefficient de détermination R^2 égal à 0.999.

Pour des concentrations plus élevées, la courbe d'étalonnage n'est plus significative.

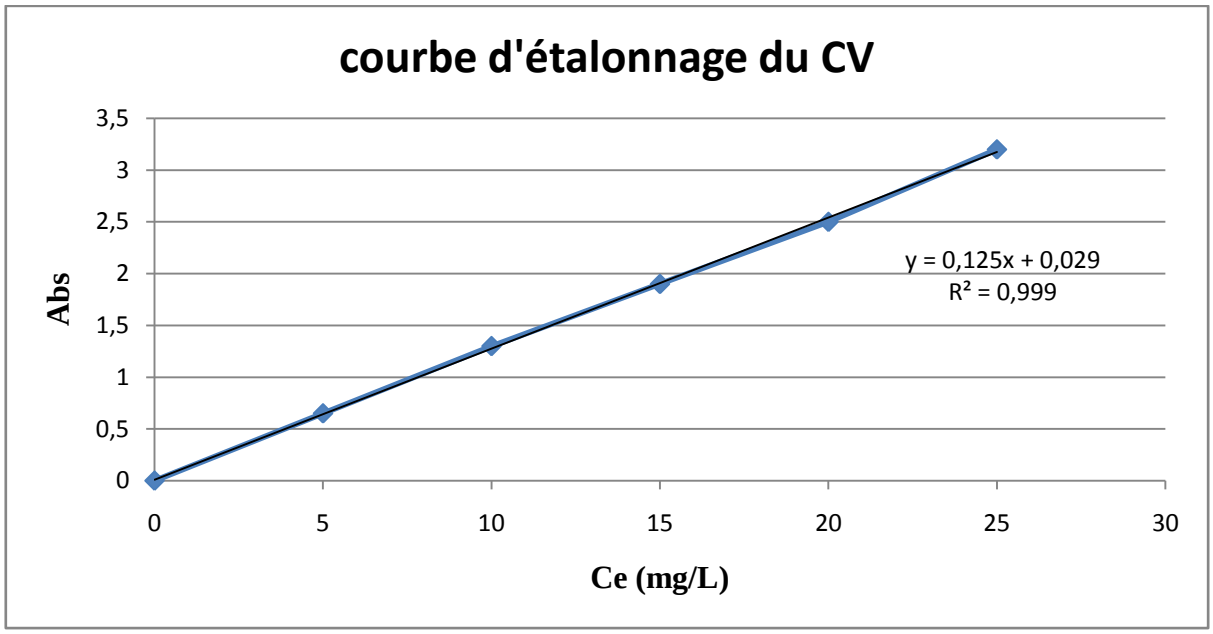


Figure IV.2 : courbe d'étalonnage du violet de cristal

Remarque : pour la suite de notre travail, toutes les solutions utilisées sont diluées (avant et après adsorption du violet du cristal).

IV. 3. Etude des paramètres influençant l'adsorption :

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant et celles du milieu.

Pour notre travail, nous avons pris en considération les paramètres suivants :

- Cinétique d'adsorption (effet de la durée)
- Isotherme d'adsorption (effet de la concentration initiale)

IV.3.1. la cinétique d'adsorption :

De la mise en contact des matériaux avec la solution colorée, résulte une interaction qui varie avec le temps, pour cela nous avons réalisés plusieurs expérimentations pour déterminer les ordres de cinétique d'adsorption.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

a. Procédé de l'expérimentation :

La cinétique d'adsorption du violet de cristal à été réalisée pour une concentration initiale d'une solution de 50 ppm à laquelle nous rajoutons 0.02g de masse d'AlPO-mordénite à pH=6. La variation de la quantité adsorbée en fonction du temps (heures) est donnée sur la figure IV.3.

- **Interprétation graphique :**

La courbe de la figure IV.3.1 représente la cinétique d'adsorption du violet de cristal (CV) à une concentration de 50 ppm par la mordénite en fonction du temps. La courbe est tout à fait comparable aux cinétiques d'adsorption en milieu aqueux avec la présence de deux phénomènes, le premier rapide jusqu'à environ 50 h et le second est lent jusqu'à l'équilibre.

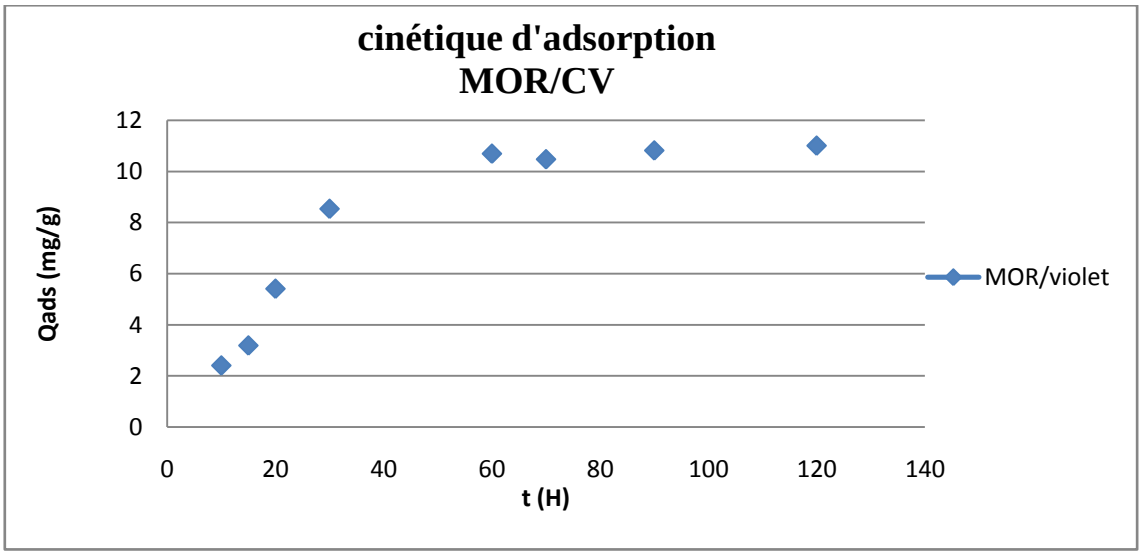


Figure IV.3: la cinétique d'adsorption du violet de cristal par la mordénite.

b. Modèles de la cinétique d'adsorption :

Plusieurs modèles cinétiques sont disponibles dans la littérature pour décrire et mieux comprendre le comportement des adsorbants et examiner les mécanismes contrôlant l'adsorption. Nous avons utilisé dans cette étude, les modèles pseudo-cinétique d'ordre 1 et pseudo-cinétique d'ordre 2.

- **Modèle cinétique du premier ordre** :

L'équation du modèle cinétique du premier ordre est la forme :

$$\ln\left[\frac{qe-qt}{qe}\right] = -k1\ t$$

Avec :

- **qe et qt** (mg/g) respectivement les quantités de colorants adsorbées à l'équilibre et à un temps **'t' .**
- $\mathbf{k_1}$ (min $^{-1}$) est la constante cinétique de la réaction d'adsorption.

Le tracé de **ln (qe-qt)** en fonction du temps pour le colorant donne une forme linéaire et permet de déterminer l'applicabilité du modèle et d'en déterminer les paramètres.

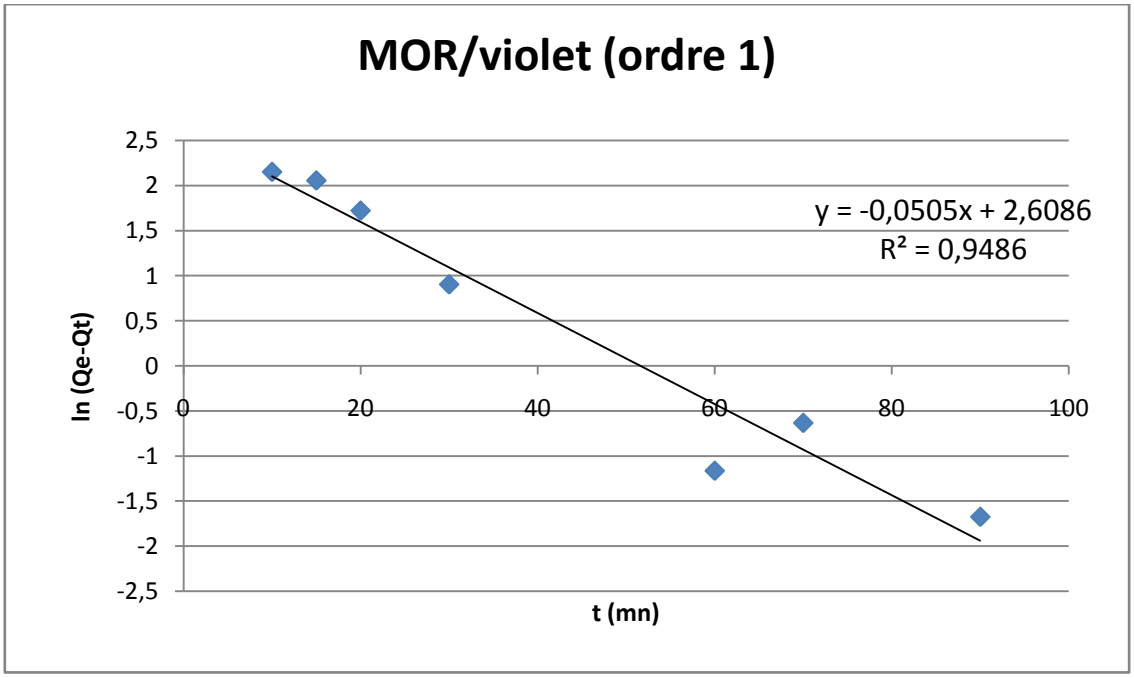


Figure IV.4: Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique pseudo premier ordre

- **Modèle cinétique du second ordre :**

L'équation du modèle cinétique du deuxième ordre est de la forme :

$$\frac{dqt}{dt} = k2(qe - qt)^2$$

Avec :

K_2 : (mg/g) la constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption.

Dont la forme linéaire s'écrit :

$$\frac{1}{(qe - q)} = \frac{1}{qe} + k2t$$

La constante k_2 peut être déterminé à partir de la pente de la droite **1/ (qe-q)** en fonction du temps.

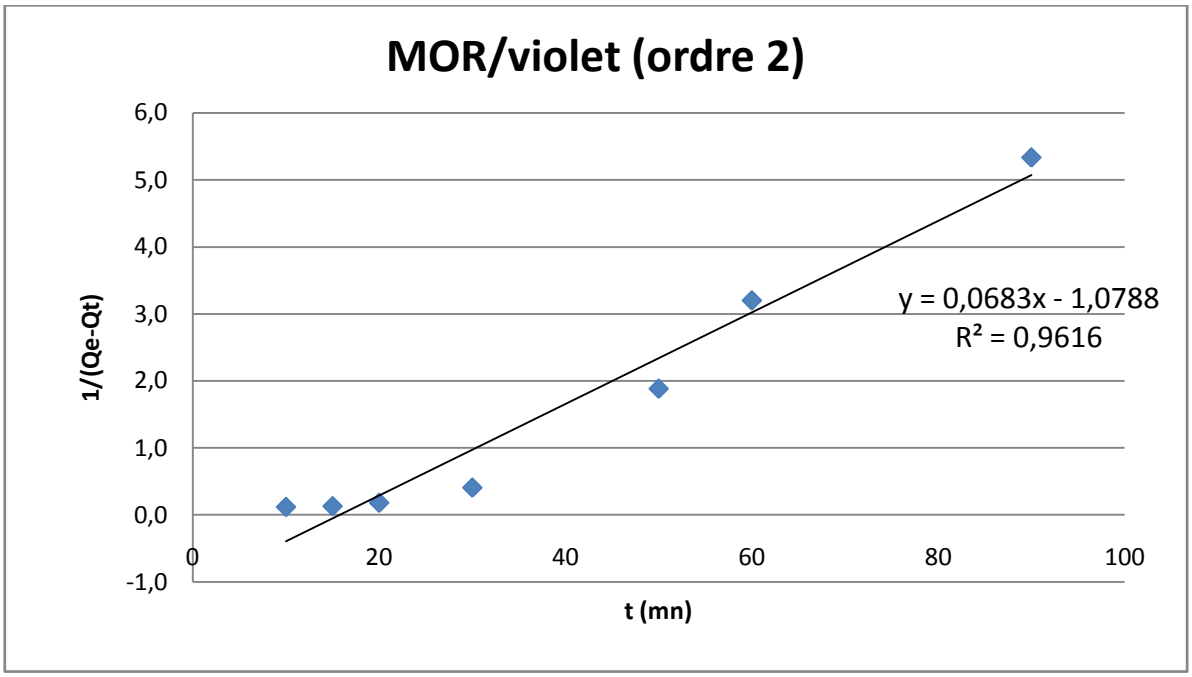


Figure IV.5: tracé de la forme linéaire du modèle cinétique pseudo deuxième ordre

Les facteurs de corrélations du lissage des 2 modèles ainsi que les constantes déterminées par ce modèle dans le cas du système MOR/CV sont données dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Constantes cinétiques d'adsorption du cristal violet pour les deux modèles.

	$K_1(min^{-1})$	R^2	$K_2(mg/g)$	R^2
MOR/CV	0.05	0.948	1.078	0.961

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation R^2, plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption.

D'après les résultats, ni le modèle du premier ordre ni celui du second ordre n'est applicable pour notre système. Ceci peut être expliqué par le fait que ces 2 modèles se basent beaucoup plus quand le processus de diffusion est l'étape déterminante, alors que dans le cas de la mordénite, zéolithe à cage, c'est plutôt les processus intra-cristallin qui est déterminant d'où la nécessité d'étendre l'étude à d'autre modèles cinétiques.

IV.3.2. isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption.

En générale, ils fournissent des informations sur l'amélioration des adsorbants, une description sur l'affinité et sur les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant.

L'isotherme permet aussi de donner des informations sur le mode d'adsorption : adsorption en monocouche ou adsorption en multicouches. Toutes ces informations pourront être extraites à partir des modèles d'équilibre mis au point par Langmuir et Freundlich qui décrivent le processus d'adsorption.

Dans cette étude, l'effet de la concentration initiale du CV sur la quantité adsorbée (mg/g) par matériaux a été étudié dans une gamme de concentrations initiales. La masse du matériau adsorbant est fixée à 20 mg ainsi le pH à 6 et une température de 25°C. Les isothermes d'adsorption pour les 2 systèmes CHA/CV et MOR/CV sont données sur les figures IV.6 et IV.7 respectivement.

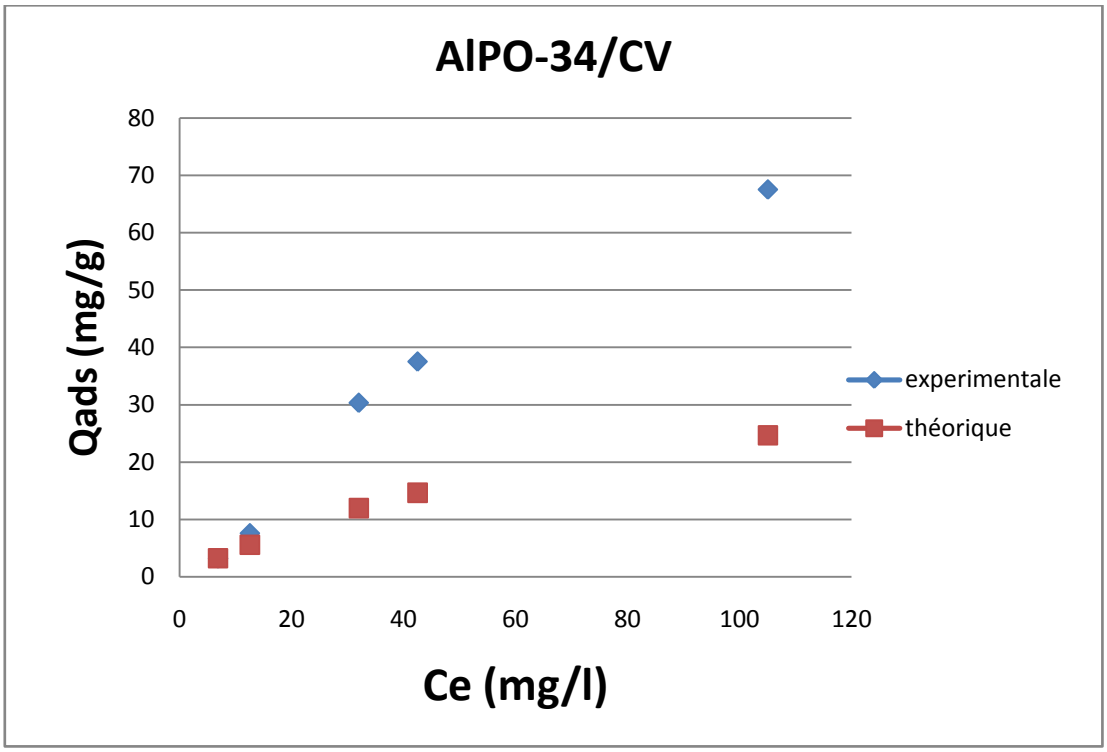


Figure IV.6: isotherme d'adsorption du CV sur AlPO-34 ; pH=6 ; V=25ml ; m=0.02g ; t=1h.

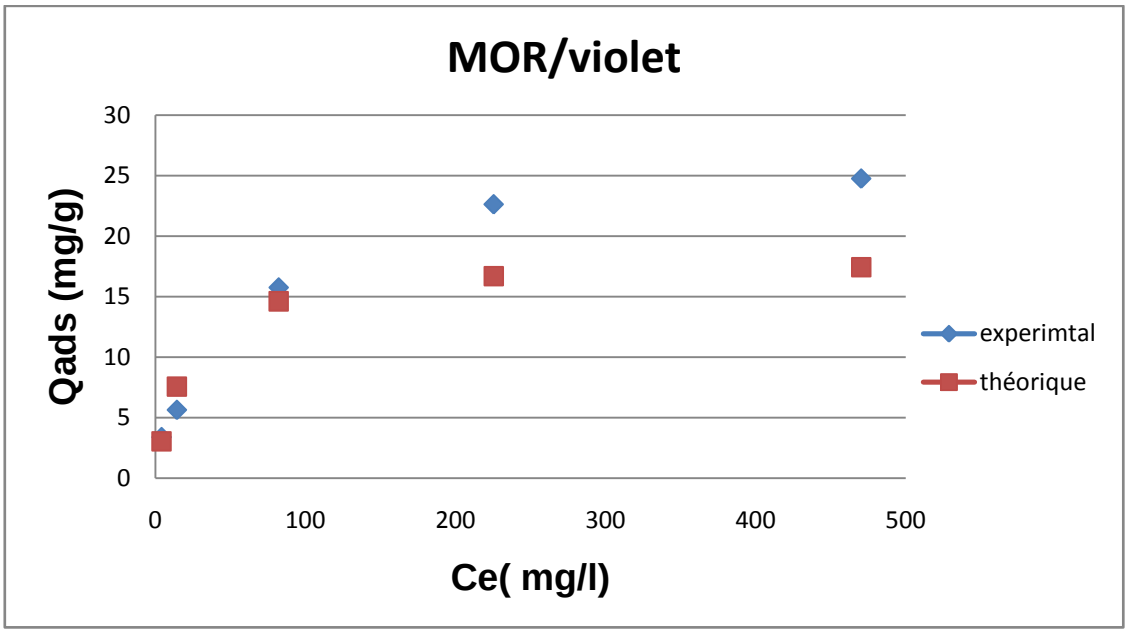


Figure IV.7 : isotherme d'adsorption du CV sur la mordénite ; pH=6 ; V=25ml ; m=0.02g ; t=1h.

Les 2 isothermes (solide-liquide) sont de type L selon la classification de Giles (1974). Cette classification basée sur l'adsorption d'une phase liquide sur une phase solide comporte 4 types d'isothermes : L, H, S et C.

IV.3.3. Modélisation :

a) Modèle de langmuir

- Etude des 2 cas selon le modèle de Langmuir :

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant. Il est utilisé uniquement lorsque les conditions suivantes sont remplies :

- l'espèce adsorbée est fixée sur seul site bien défini,

-chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée,

- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins.

Il est décrit par l'expression suivante

$$qe = qm \frac{kLCe}{1+kLCe}$$

Où **:**

C_e : concentration à l'équilibre (mg/l)

q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g)

q_m : capacité maximale d'adsorption théorique (mg/g)

k_L : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption (l/mg)

La linéarisation de l'équation donne :

$$\frac{1}{qe} = \frac{1}{qmax} + \frac{1}{qmax.kL.Ce}$$

On obtient l'équation d'une droite de pente $\frac{1}{q\,max}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{qmax}$

Les modèles linéaires de Langmuir sont représentés par les figures IV.8 et IV.9. Les résultats obtenus pour les différentes constantes calculées à partir de modélisation sont donnés dans le tableau IV.2.

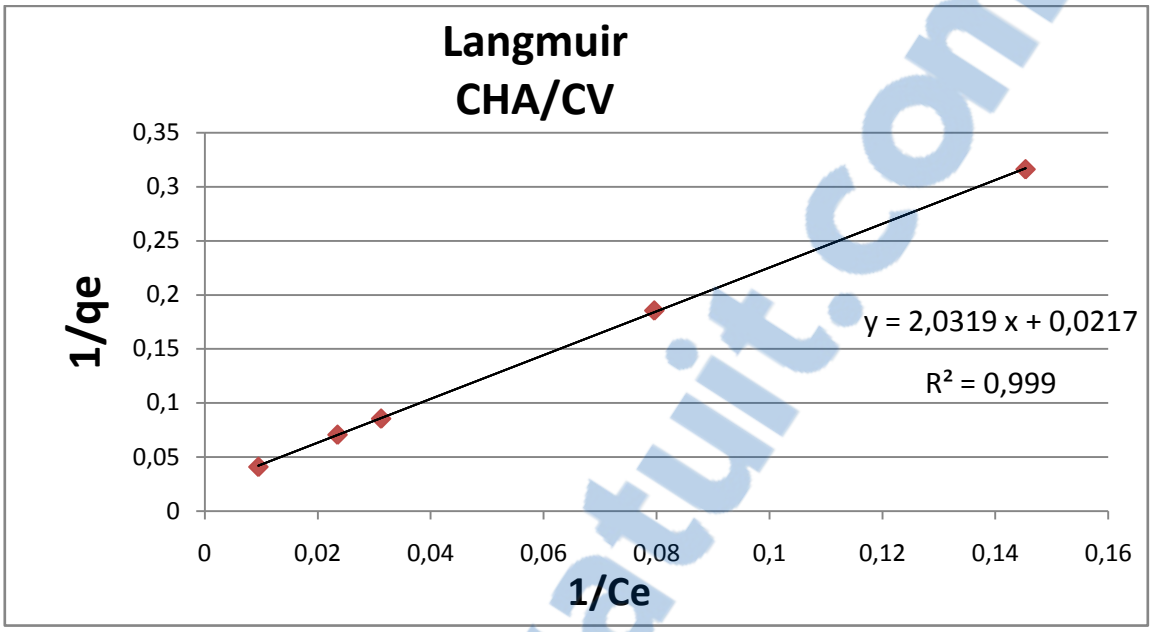


Figure IV.8 : linéarisation de l'isotherme d'adsorption par AlPO-34 selon le modèle de Langmuir à pH=6

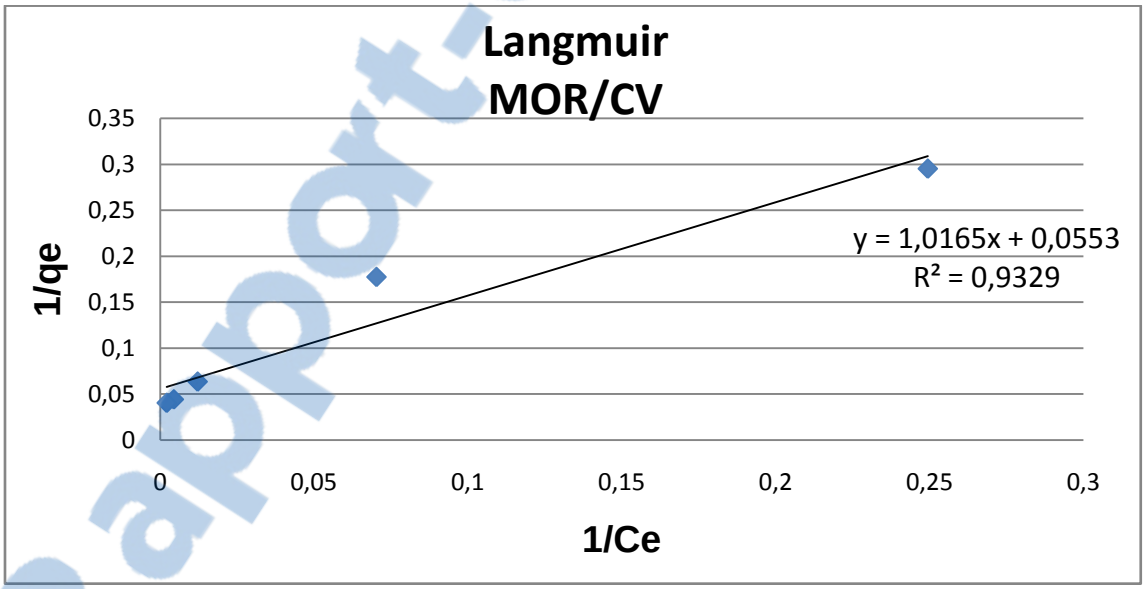


Figure V.9 : linéarisation de l'isotherme d'adsorption par la mordénite selon le modèle de Langmuir à pH=6

Le lissage du modèle sur les valeurs expérimentales a donné les paramètres q_{max} et K_L de Langmuir qui sont résumés dans le tableau IV.2.

Rapport-Gratuit.com

Tableau IV.2 : Résultat de modélisation de l'isotherme Langmuir

	Equation de la droite	R^2	q_{max}	K_L
AlPO-34/CV	y = 2,0319 x+0,0217	0,999	46.08	0.01
MOR/CV	y = 1,016x + 0,055	0,932	18.18	0.05

D'après les résultats du tableau V.2, les facteurs de corrélation de 0.999 et 0.932 obtenues respectivement pour les systèmes CHA/CV et MOR/CV montrent que le modèle de Langmuir s'applique mieux pour le système CHA/CV que pour le système MOR/CV, ceci peut être expliqué par les structures des matériaux, l'un à cages (mordénite) et le second à canaux (AlPO-34).

b) Modèle de Freundlich

- Etude des 2 cas selon le modèle de Freundlich

Le modèle empirique de Freundlich est basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogène.

$$\boxed{qe = kfCe^{1/nf}}$$

Où :

Ce : concentration à l'équilibre (mg/l)

qe : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g)

kf, nf : des constantes de Freundlich,

kf : est une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant,

nf : représente l'intensité d'adsorption.

Les paramètres kf, nf sont déterminés à partir de la forme linéaire de l'isotherme en traçant log qe en fonction de log Ce. La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\log qe = \log kf + \frac{1}{nf} \log Ce$$

Les modèles linéaires de Freundlich sont représentés sur les figures IV.10 et IV.11 pour les systèmes CHA/CV et MOR/CV respectivement et les résultats obtenus pour les différentes constantes calculées à partir de modélisation linéaire sont donnés dans le tableau IV.3.

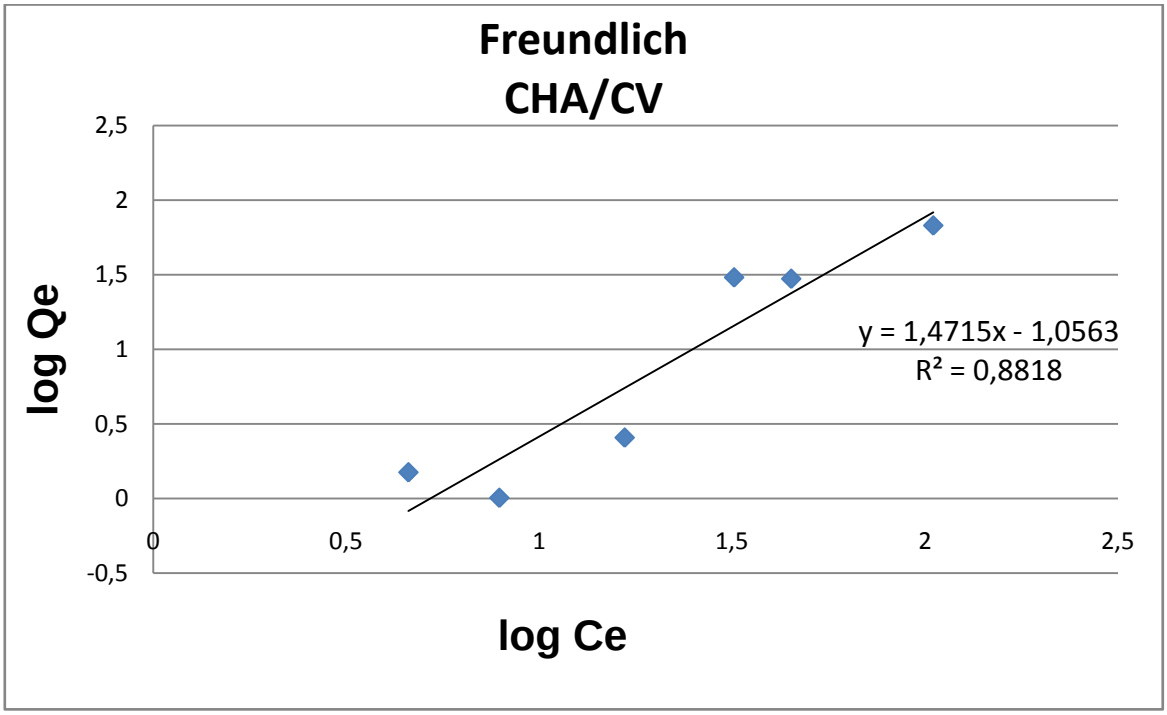


Figure IV.10 : linéarisation de l'isotherme d'adsorption par l'AlPO-34 selon le modèle de Freundlich à pH=6

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

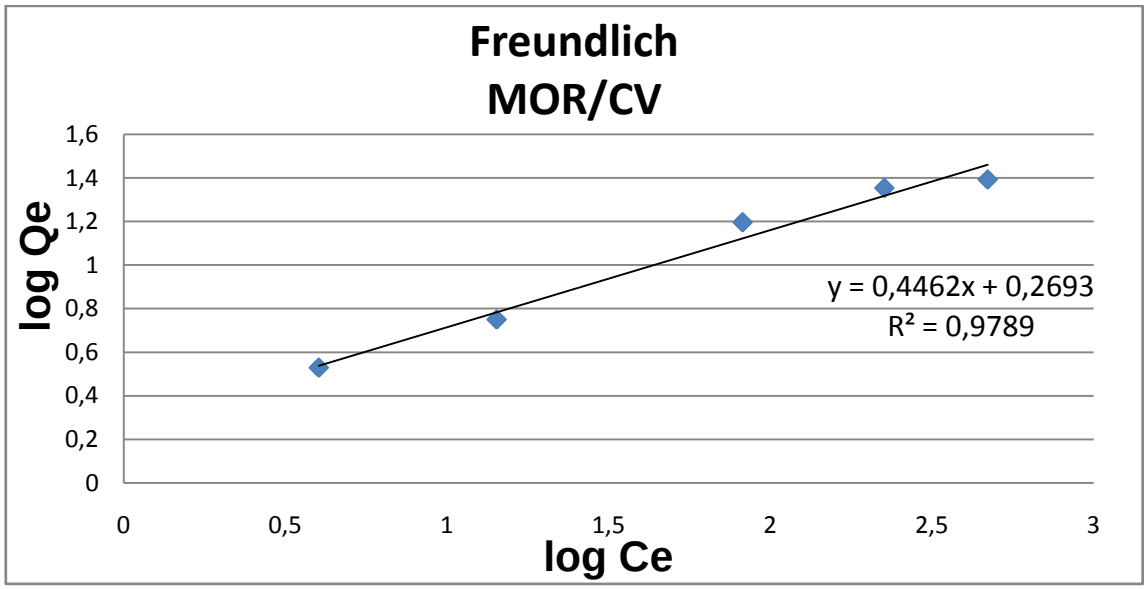


Figure IV.11 : linéarisation de l'isotherme d'adsorption par la mordénite selon le modèle de Freundlich à pH=6

Tableau IV.3 : Résultat de modélisation de l'isotherme Freundlich

	Equation de la droite	R^2	Nf	Kf
AlPO-34/CV	y = 1,471x - 1,056	0,881	0,68	0,088
MOR/CV	y = 0,446x + 0,269	0,978	2,24	1,86

Tableau IV.4: Comparaison des paramètres d'adsorption et des coefficients de corrélation des modèles de Langmuir et de Freundlich sur l'échantillon FOR-140 et des adsorbants théoriques.

	Absorbant		
Langmuir	**FOR-140 cette étude**	**ZFA [13]**	**RO16 [21]**
q_{max}	46.08	19.60	1.06

K_L	0.01	0.32	0.58
R^2	0.999	0.997	0.984
Freundlich	**FOR-140 cette étude**	**IC [21]**	**ZBA [13]**
$\mathbf{N_F}$	0.68	2.68	2.53
$\mathbf{K_F}$	0.08	0.19	2.66
$\mathbf{R^2}$	0.882	0.972	0.981

Selon la littérature, plusieurs études sur l'adsorption des colorants par les zéolithes ont montré qu'il obéit à l'isotherme de Freundlich induisant une adsorption multicouche. Ceci peut s'expliquer par l'hétérogénéité des systèmes zéolitiques utilisés qui sont formés par des canaux et des cavités de formes et de tailles différentes [17-21]. L'adsorption pour le système CHA/CV obéit mieux à l'isotherme de Langmuir, indiquant majoritairement une homogène distribution des sites actifs sur la surface du matériau AlPO-34 (échantillon FOR-140), puisque l'équation de Langmuir suppose que la surface de l'adsorbant est énergétiquement homogène. Ce résultat est en très bon accord avec la forme et les dimensions des pores du matériau AlPO-34 qui sont sous la forme de canaux tridimensionnels homogènes du même diamètre d'environ 3,8 Å [22]. Ainsi, les molécules de colorants CV sont adsorbées sur les sites anioniques qui sont répartis de façon homogène au sein de ces pores.

Tableau IV.5: Comparaison de la capacité maximale d'adsorption du colorant CV sur divers adsorbants

Adsorbants	Q_{max} (mg/g)	References
Fly ash	74.6	[23]
Bottom ash	12.1	[24]

Sepiolite	77.0	[25]
Activated carbon	19.8	[26]
ZFA	19.6	[13]
ZBA	17.6	[13]
FOR-140	**46.08**	**cette étude**

Comme le montre le tableau IV-5, les résultats obtenus se comparent bien avec la littérature et le matériau adsorbant AlPO-34 obtenu par la méthode ionothermale peut constituer une bonne alternative pour l'élimination du colorant CV des solutions aqueuses.

- **Conclusion et interprétation des tableaux expérimentaux :**

L'adsorption selon le modèle de Langmuir implique la formation d'une monocouche sur des sites énergétiquement homogènes de sorte que les molécules n'interagissent pas les unes avec les autres.

L'adsorption selon le modèle de Freundlich implique la formation d'une multicouche sur des sites avec différents énergie de sorte que les molécules interagissent entre elles.

A partir des résultats de modélisation des isothermes donnés dans les tableaux IV.2 et IV.3 nous observons que les modèles linéaires représentent les isothermes d'adsorption du violet de cristal sur l'AlPO-34 et la mordénite avec des coefficients de corrélation compris entre $0,881 < R^2 < 0,999$.

Selon cette plage de valeur du facteur de corrélation R^2, nous constatons que le modéle linéaire de Langmuir est le modèle le plus fiable pour l'AlPO-34 par contre le modèle de Freundlich est fiable pour la mordénite.

Concernant les quantités adsorbées maximales pour chaque matériau, nous observons les valeurs suivantes :

- Pour l'AlPO-34 : q_{max} = 46.08 mg/g
- Pour la mordénite : q_{max} = 18.18 mg/g

La valeur de **nf** du modèle de Freundlich concernant

- l'AlPO-34 : **nf** est inferieure à 1 donc l'adsorption est dans des sites.
- la mordénite : **nf** est supérieur à 1 donc l'adsorption est uniquement sur la surface.

REFERENCES BIBLIGRAPHYQUES CHAPITRE IV:

[1] Wu, J., Zhao, H., Li, N., Luo, Q., He, C., Guan N., Xianga, S., Fluorine-free crystallization of triclinic AlPO4-34, Cryst Eng Comm, Issue 24: 8671-8676 (2012).

[2] Xin, L., Sun, H., Xu, R., Yan, W., Origin of the structure-directing effect resulting in identical topological open-framework materials, Sci. Rep. 5:14940 (2015).

[3] Lok, B., Messina, C., Patson, R., Gajek, R., Cannan, T., Flanigen, E., US Patent 440, 871 (1984).

[4] Borade, R. B. and A. Clearfield. Journal of Molecular Catalysis 88: 249-266 (1994).

[5] Danilina, N., F. Krumeich, et al. Journal of Catalysis 272(1): 37-43 (2010).

[6] Liu, P., Ren, J., (2008), Catalysis Communications, 9 : 1804-1809.

[7] Wu, Q., I. Nartey Oduro, et al. Microporous and Mesoporous Materials 218: 24-32 (2015).

[8] Yang, X., Z. Xu, et al. Chinese Journal of Catalysis 28(3): 187-189 (2007).

[9] Chellappa, T., M. J. F. Costa, et al. Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences 62(3) (2014).

[10] Liu, M., W. Wu, et al. Microporous and Mesoporous Materials 181: 132-140 (2013).

[11] López, C. M., V. Escobar, et al. Catalysis Today 133-135: 120-128 (2008).

[12] T, C, R, Bertolini., J, C, Izidoro., C, P, Magdalena., D, A, Fungaro., Orbital Electron. Journal. Chem 5 (3): 179-191 (2013).

[13] Olusola S, Amodu., Tunde V, Ojumu., Seteno K, Ntwampe., Olushola S, Ayanda., Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences, 5, 191-203 (2015).

[14] Frood Shojaeipoor., Dawood, Elhamifar., Bakhshali Masoumi., Davar, Elhamifar., Arabian Journal of Chemistery (2016)

[15] Sidra, Shoukat., Haq, N, Bhatti., Munawar, Iqbal., Saima, Noreen., Microporous and Mesoporous Materials Journal (2016).

[16] K, Bellir., Sadok. I. Bouziane, Z. Boutamine, M. Bencheikh Lehocine, A-H. Meniai, Energy Procedia 18: 924-933 (2012).

[17] D, M, M, Aguila and M, V, Ligaray., International Journal of Environmental Science and Development 6: 824–7 (2015)

[18] M, Mainrai., Master of Technology in Chemical Engineering Patiala-147004. Punjab India (2012)

[19] D, A, Fungaro., L, C, Grosche., A, S, Pinheiro.,J, C, Izidoro and S, I, Borrely., Orbital The Electronic Journal of Chemistry 2: 235–47 (2010)

[20]O, S, Amodu.,T, V, Ojumu., S, K, Ntwampe and O, S, Ayanda., Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences 5: 191–203 (2015)

[21] D, A, Fungaro., M, Yamaura and T, E, M, Carvalho., At Mol. Sci. Journal 2: 305–16 (2011)

[22]M, Elanany., M, Koyama., M, Kubo., P, Selvam and A, Miyamoto., Microporous and Mesoporous Materials 7: 151–6 (2004)

[23] S, Çoruh., F, Geyikçi and O, N, Nuri., ATINER'S Conf. paper Series (Athens Greece) (2012)

[24] R, Gandhimathi., S, T, Ramesh., V, Sindhu and P, V, Nidheesh., Iran J. Energy & Environ. 3: 143–56 (2012)

[25] E, Eren., O, Cubuk., H, Ciftci., B, Eren and B, Caglar., Desalination 252: 88–96 (2010)

[26] R, Malarvizhi and Y, S, Ho., Desalination 264: 97–101 (2010)

CONCLUSION GENERALE

L'objectif essentiel de ce travail de thèse était la synthèse de solides poreux de type des aluminophosphates et des silicoaluminophosphates dans deux milieux différents. La procédure systématique envisagée, à savoir l'exploration des milieux, aqueux fluoré ; aqueux non fluoré ; milieu ionothermal et milieu hydrothermal, a révélé la formation de plusieurs phases.

❖ L'utilisation des liquides ioniques : 1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride et 1-Benzyl-3-methylimidazolium Chloride en tant que structurants et solvants à la fois, a permis la formations de différentes phases cristallisées, AEL, CHA, AFI et AFO. Certaines de ces phases étaient obtenues avec une légère diminution de la taille des cristaux par rapport à celle trouvée dans des milieux conventionnels.

La synthèse en mode hydrothermal, a été entreprise en utilisant différents types de structurants organique, ce qui a permis de voir que plusieurs phases SAPO. Parmi les phases obtenues, la SAPO-34 isostructurale à la chabazite zéolithique, une phase qui a été aussi rencontrée en milieu ionothermal. Par ailleurs avec l'utilisation du tetraéthylammonium, en tant que structurant un nouveau matériau a été obtenu, il s'agit de l'équivalent structural de la mordénite zéolithique.

Dans des conditions similaires, nous avons remarqué que le milieu ionothermal est favorable à la formation de cristallites de petites tailles, que celui du mode hydrothermal.

Enfin, l'application de l'AlPO-34 (CHA), obtenue par la méthode ionothermale et la mordénite obtenue par la méthode hydrothermale, à l'adsorption du cristal violet (CV), a été étudiée, à travers une étude cinétique et thermodynamique.

Les modèles cinétiques utilisés ne s'adaptent pas au système MOR/CV, ce qui suggère que la cinétique est régit plutôt par la diffusion intragranulaire.

Les isothermes d'adsorption sont de type L de la classification de Giles. Le modèle de Langmuir s'adapte mieux pour le système CHA/CV, tandis que pour le système MOR/CV,

Rapport-Gratuit.com

c’est le modèle de Freundlich qui est le plus adéquat. Ceci parfaitement cohérent avec les structures des charpentes de la mordénite et la chabazite.

PERSPECTIVES

L'objectif ultime des recherches menées sur les LI est d'arriver à comprendre les propriétés physico-chimiques au niveau moléculaire et de les relier aux propriétés macroscopiques observées. La compréhension structurale de ces LI et leurs propriétés ainsi que les effets de la taille de la chaîne alkyle du cation sur la formation de la structure du produit final.

La découverte de nouveaux matériaux destinés à des applications spécifiques suscite une recherche intense depuis quelques décennies dans les laboratoires du monde entier et pour cela, ce travail de thèse rajoute une brique supplémentaire à cet objectif. La continuation logique de ce travail impose d'étudier les capacités d'adsorption de ces matériaux obtenus.

Dans cette étude, nous nous sommes focalisés simplement sur la synthèse, mais il serait également important de déterminer l'influence de la morphologie sur les capacités des matériaux en termes d'application, nous visons aussi à développer d'avantage la méthode ionothermale pour la synthèse de l'AlPO-34 sans Fluor avec des cristaux de taille nanométrique, appliquer des modèles cinétiques plus appropriés aux systèmes étudiés, étendre le réseau d'isothermes à d'autres températures et Une application biologique (antimicrobienne et antifongique) est envisageable pour tester nos matériaux.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Available online at www.derpharmachemica.com

ISSN 0975-413X
CODEN (USA): PCHHAX

Der Pharma Chemica, 2017, 9(7):72-79
(http://www.derpharmachemica.com/archive.html)

The Use of Ionic Liquids as Structure-Directing Agents and Solvents for Synthesis of Controlled Phosphate Based Materials Morphologies

Wissam Fortas[1,2], Mohamed A Hasnaoui[1], Abdelkader Bengueddach[1]

[1]*Materials Chemistry Laboratory, BP 1524 El Menouar 31000 University of Oran 1 Ahmed Ben Bella, Algeria*
[2] *Scientific and Techenical Research Center in Physical-Chemical Analysis (CRAPC) BP 384 Bou-Ismail Industrial Zone, Tipaza, Algeria*

ABSTRACT

In this work, we report the effect of precursor gel preparation on the microstructural formation of Aluminophosphates (AlPOs) and Silicoaluminophosphates (SAPOs) molecular sieves prepared by ionothermal method using (1-ethyl- and 1-Benzyl-3-methylimidazolium chloride [EMIMCl], [BMIMCl]) as both structure-directing agent and solvent. SAPO-5, AlPO-11, AlPO-41 and AlPO-34 were the resultant molecular sieves. The variation of chemical compositions led to the differences in morphologies and crystal sizes. Their morphologies varied from like-needles shapes to cubic forms. The structures and morphologies were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), infra-red (IR) and thermogravimetric analysis (TGA).

Keywords: Ionic liquid, SAPO-5, AlPO-11, AlPO-41, AlPO-34

INTRODUCTION

Working on novel synthesis methods that lead to new structures and morphologies of molecular sieves always attract the interest of researchers all over the world.

In the early 1980s, the Union Carbide reported the synthesis of first Aluminophosphate (AlPO) as a new family of crystalline three-dimensional mineral frame molecular sieves [1]. Since then, different efforts to develop synthesis of novel microporous AlPO materials have been stimulated by using hydro, solvo and ionothermal methods [2-4]. Aluminophosphates have different large pore size compared to those of zeolites. In addition, the family of AlPO widens by adding Silicoaluminophosphates (SAPOs) and Metal-Substituted Aluminophosphates (MeAPOs) [5]. The successful synthesis of such materials is generally dependent on conditions and the synthetic parameters including the nature and relative ratios of source materials in the initial gel, the alkalinity of the solution (pH), the heating temperature and the heating time. The most important factor adding to these parameters is the nature of template or Structure-Directing Agent (SDA) and the gel chemistry [6,7].

The crystalline microporous materials, especially aluminosilicates and aluminophosphates, have been widely studied due to their variety chemical applications in catalysis processes, adsorption and ion-exchange and due to its advantages including large micropores and excellent thermal stabilities [8-10].

In general, these materials are prepared under hydrothermal conditions, with water in a sealed autoclave under autogenous pressure [5,10]. Other methods were also used, such as solvothermal synthesis [10], dry-gel conversion [11], microwave-assisted synthesis [12], solvent-free synthesis [13,14], or more innovative methods [15]. Moreover, in recent years, Morris and co-workers have developed ionothermal synthesis for preparing zeolitic and other porous materials [4,16-19], which involves the use of ionic liquids as both the solvent and structural directing agent. The properties of this ionic environment offer to us many advantages, avoid chemical hazards and limit pollution (ionic liquids have a low measurable vapor pressure and they are nonflammable).

In the present work, we reported the multifonction of ionic liquid as both SDA and solvent on the aluminophosphate molecular sieve products. The investigation on the effect of Ionic Liquid (IL) and its content on the nature, size and morphologies of crystals has been presented.

MATERIALS AND METHODS

Materials

All reagents were obtained commercially. Phosphor source: Orthophosphoric acid (85%, MERCK). H_3PO_4 (85 wt% in water), Aluminum source: Catapal B or pseudoboehmite alumina (hydrated alumina, Sigma-Aldrich), Silicon source: Ludox, and HF (40 wt% in water) were used as the reagent in the synthesis of aluminophosphates and silicoaluminophosphates molecular sieves. The 1-ethyl-3-methyl- and 1-Benzyl-3-methylimidazolium chloride was used as both structure directing-agent and solvent.

Synthesis

A glass beaker was charged with [Emim]Cl or [Bmim]Cl (3.77-15.12 g), hydrated Alumina (0.25 g), H_3PO_4 (0.54-1.23 g) SiO_2:(0.17-0.42 g), and HF (0.10 g). The reaction mixture was stirred electromagnetically for 90 min at 60°C in an oil bath throughout the synthesis. The final mixture was transferred and sealed into a stainless-steel autoclave (volume 25 mL) with Teflon liner then heated in an oven at 180°C for 7 days. The solid products were filtered, washed thoroughly with distilled water, and dried at 80ºC overnight.

The starting reagents composition and the synthesis method have been modified from those proposed in the recipe of Flanigen et al. [20]. The synthesis conditions are summarized in Table 1, in the presence of IL1 and IL2 respectively.

Characterizations

The solid products were characterized by powder X-ray diffraction (PXRD), measured on a Philips PW1140/90 diffractometer with 1.540598 Cu Kα radiation (25 mA and 40 kV) at a scan rate of 1°/min with a step size of 0.02°; by scanning electron microscopy (SEM): the images were taken with a JSM-6300F microscope (JEOL). The products were also characterized by Infra-red (IR) spectroscopy and TG-ATD analysis.

The Infrared absorption spectroscopy measurements were performed using an ALPHA FTIR Bruker spectrometer with Attenuated Total Reflectance mode (ATR). The samples were analyzed in the frequency range 400-4000 cm^{-1}. Thermogravimetric analysis (TG-DTA) was carried out on, LabSys evo analyzer under 100 $mL.min^{-1}$ airflow at a heating constant rate of 10°C/min to 800°C. TG-DTA analysis have been carried out using 17.3 mg for the sample FOR 44.

RESULTS AND DISCUSSION

Structure directing effect

The results shown in Table 1, reveal that the use of the two kinds of ionic liquid IL1 and IL2, lead to the formation of several phases: SAPO-5, AlPO-11, AlPO-41 and AlPO-34.

Table 1: Synthesis conditions and product phases

Sample	Molar ratio							Time	T (°C)	Phase(s)
	Al_2O_3	P_2O_5	IL	HF	SiO_2	H_2O[b]	IL[a]	(days)		
FOR 17	1	1	10	-	1	10	IL1	7	180	Quartz
FOR 18	1	1	10	0.5	1	10	IL1	7	180	Quartz+Trace of AFI
FOR 19	1	1	10	1.2	1	10	IL1	7	180	SAPO-5
FOR 20	1	1	10	1	-	10	IL2	7	180	AlPO-11
FOR 37	1	1	10	-	-	10	IL2	7	180	AlPO-11+Quartz
FOR 38	1	1	10	-	-	20	IL2	7	180	Quartz
FOR 39	1	1	20	-	-	10	IL2	7	180	AlPO-11
FOR 40	1	1	20	-	-	10	IL2	7	180	AlPO-34
FOR 41[c]	1	1	10	1	-	10	IL2	7	180	AlPO-34
FOR 42	1	1	40	1	-	10	IL2	7	180	AlPO-34
FOR 43	1	2,2	10	1	-	10	IL2	7	180	AlPO41+Amorphous
FOR 44	1	2,2	20	1	-	10	IL2	7	180	AlPO-34
FOR 45	1	2,2	40	1	-	10	IL2	7	180	AlPO-34+Amorphous
FOR 46	1	2,2	10	1	-	10	IL2	7	180	Quartz

[a]IL1: 1-Benzyl-, 3-methylimidazolium chloride; IL2: 1-ethyl-, 3-methylimidazolium chloride.

[b]All water in the reaction gel came from reagents and no extra water was added.

[c] the reaction mixture was aged under stirring for 30 min only.

The use of IL1 as structure directing-agent allowed the formation of the SAPO-5 pure and well crystallized using fluoride routes (FOR 19 sample).

The XRD pattern of the sample FOR 19 is given in Figure 1.

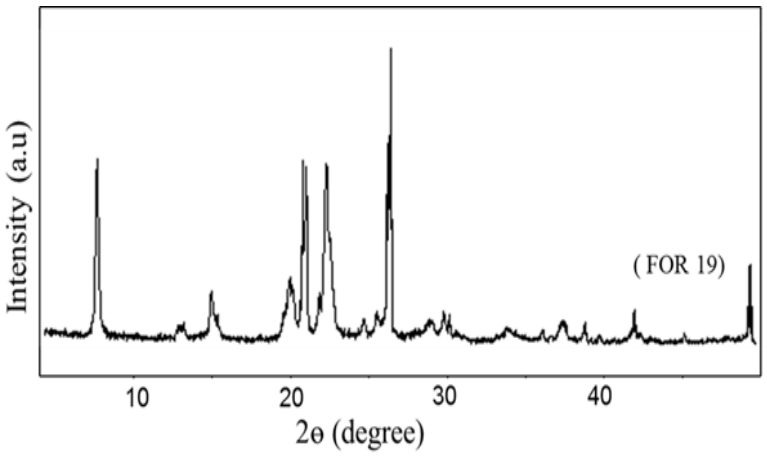


Figure 1: XRD pattern of the as-synthesized FOR 19 sample

It's noted that an incomplete crystallization of the SAPO-5 (FOR 18) was obtained when the amount of silica was reduced. However, in the absence of silica, the reactants with similar composition, a few amount of $AlPO_4$-16 or quartz were obtained (not presented in the table of results).

Furthermore, using the structure directing agent IL2, several phases such as AEL, CHA and AFO structures topologies have been obtained.

The AlPO-11 phase (AEL topology) has been obtained in the cases of FOR-20; FOR-37 and FOR-39 samples, whose X-ray diffractograms exhibit the presence of this structure, as shown in Figure 2.

Indeed, in the absence of F- ions, traces of AlPO-11 were formed with presence of quartz phase (FOR 37). However, under the same conditions the pure AlPO-11 phase was formed (FOR 39). Moreover, the decrease of the amount of the IL2, leads also to pure AlPO-11 phase. The X-ray diffraction (XRD) patterns of FOR-20, FOR-37 and FOR-39 are given on Figure 2.

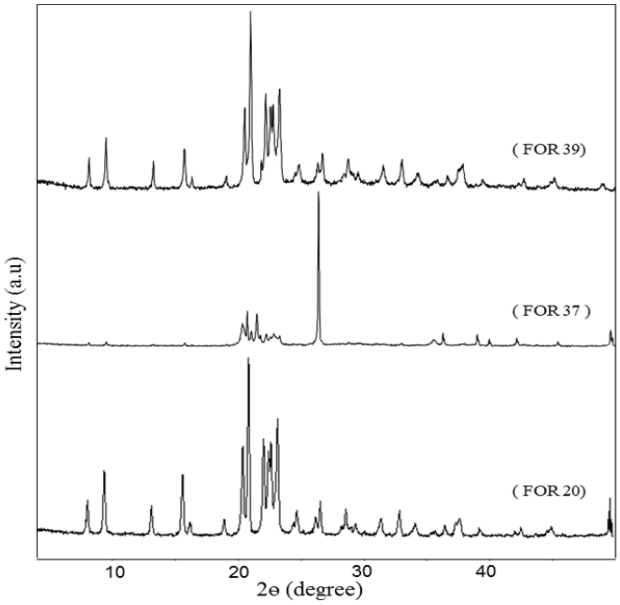


Figure 2: XRD patterns of the as-synthesized FOR 20, FOR 37 and FOR 39 samples

In addition, the duration of the reaction mixture affects the final structure, because instead of AlPO-11 (FOR-20) obtained after 90 mn of agitation, AlPO-34 like chabazite zeolite has been obtained after 30 mn of agitation (FOR 41). Indeed, these two samples have exactly the same molar composition but different duration of the reaction mixture (Table 1).

However, when increasing the amount of the ionic liquid (10-40 mol), after 90 mn of agitation, pure phase AlPO-34, has been obtained (FOR-42). In the absence of fluoride F-, AlPO-34 could be obtained even at low amount of IL2 (FOR 40). It is worth noting that AlPO-34 phase is rarely obtained in absence of fluoride ions whose form bridges Al-F-P in the framework of AlPO-34.

To the best of our knowledge, only J. Wu and coworkers claimed the first fluorine- free crystallization of AlPO-34 [21]. The XRD of FOR 40; FOR 41 and FOR 42, samples are given on Figure 3.

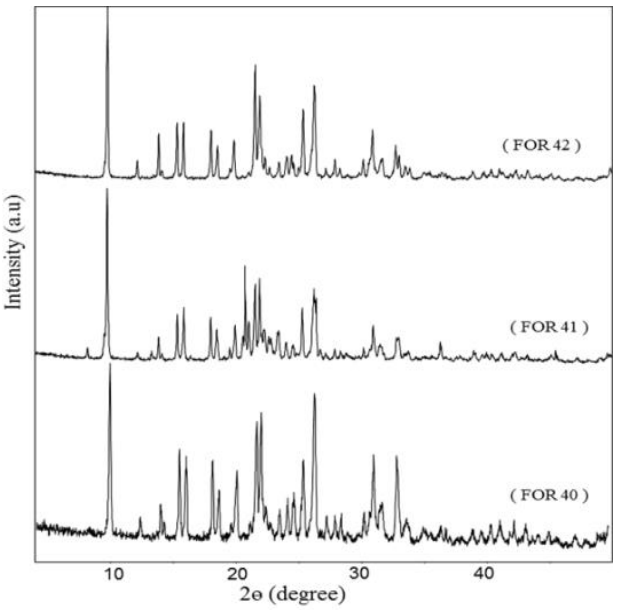


Figure 3: XRD patterns of the as-synthesized FOR 40, FOR 41 and FOR 42 samples

These results show that the amount of ionic liquid IL2 affects the nature of the final products and could be reduced in the absence of F-.

By increasing the amount P_2O_5/Al_2O_3 from 1 to 2.2 mol, AlPO-34 (FOR 44 and FOR 45) and AlPO-41 (FOR 43) phases have been obtained. The XRD patterns of these samples are given on Figure 4.

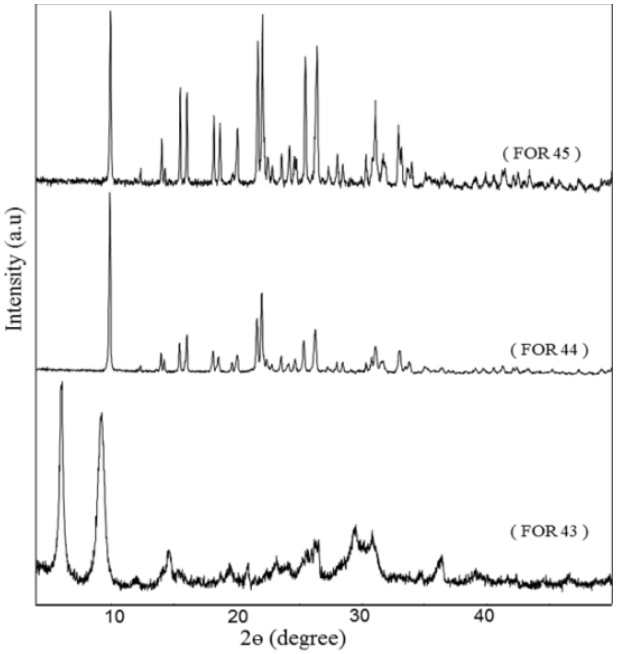


Figure 4: XRD patterns of the as-synthesized FOR 43, FOR 44 and FOR 45 samples

It's important to note that, since AlPO4-41 (AFO topology) and AlPO-11 (AEL topology) are built up from similar SBU "secondary building units", the intergrowth AFO/AEL is easily encountered. Indeed, they have several structure similarities: AEL and AFO are both medium pore molecular sieves having elliptical 10-ring channels, and their structures are built from 4- and 6-rings as secondary building units. Nevertheless, AEL and AFO topologies are rarely encountered with like-chabazite phosphates such as AlPO-34.

Morphologies

It is well-known that nature of the structure directing-agent affects the aluminophosphate molecular sieve crystal phase, size and morphology [22]. Indeed, crystals of the sample FOR 19 corresponding to SAPO-5 exhibit, as shown on Figure 5, microparticles of around 2.5 µm with hexagonal morphology consistently with the literature [23]. However, we note a slight decrease of the crystallites size from those usually appeared using other sources of structuring agents.

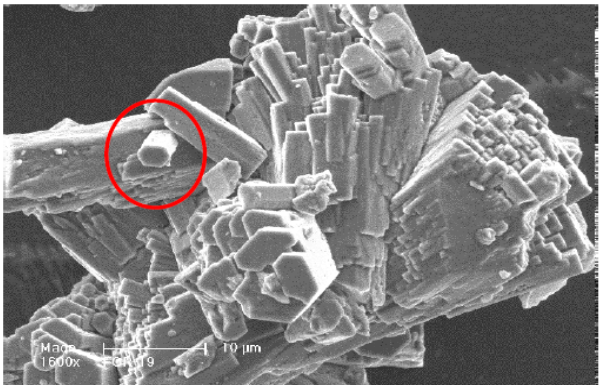


Figure 5: SEM image of the as-synthesized FOR 19 sample

In the other hand, it can be seen on Figure 6a and 6b, that FOR 20 and FOR 39 samples exhibit the well-defined needle-like morphology of AlPO-11 (AEL topology), with an almost regular and uniform morphology with almost 0,33 µm. Indeed, it's the smallest size of needle-like crystals ever seen, while spherical morphology of AlPO-11 is proposed by literature, when hydrothermal method synthesis was used [24]. In addition, crystals with cubic forms detected on FOR 37 sample characterize the quartz phase shown on Figure 6c, which was confirmed by XRD patterns.

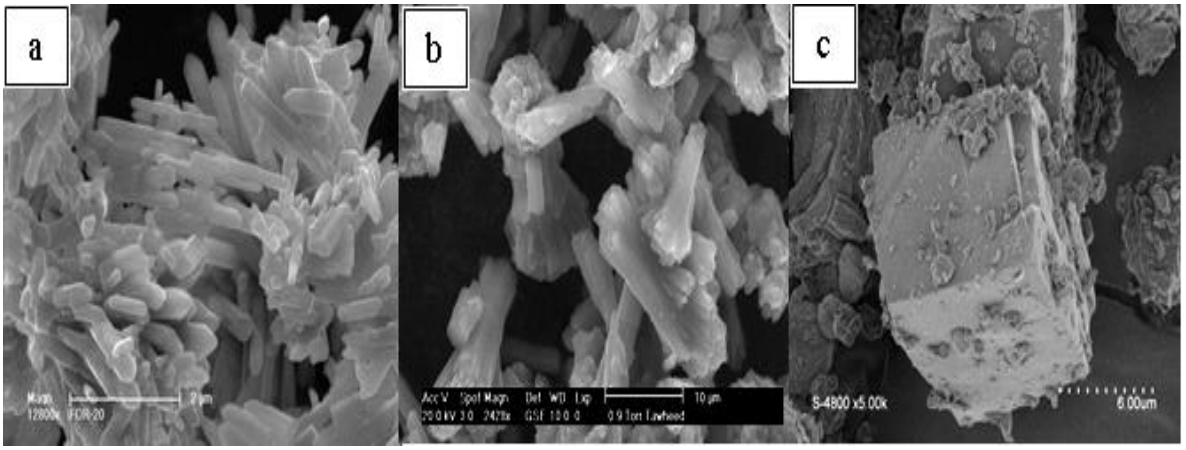


Figure 6: SEM images of the as-synthesized FOR 20 (a), FOR 39 (b) and FOR 37 (c) samples

Moreover, SEM images of samples FOR40; FOR41 and FOR42 corresponding all of them to the AlPO-34 phase (CHA topology) prepared with different amount of IL2 have been presented on Figure 7a-7c, respectively. Unexpected different morphologies of AlPO-34 (CHA topology) have been found. In fact, the crystals of the same AlPO-34 phase exhibits, layers agglomerate; needle-like or twinning crystals for, FOR40; FOR41 and FOR42 samples, respectively.

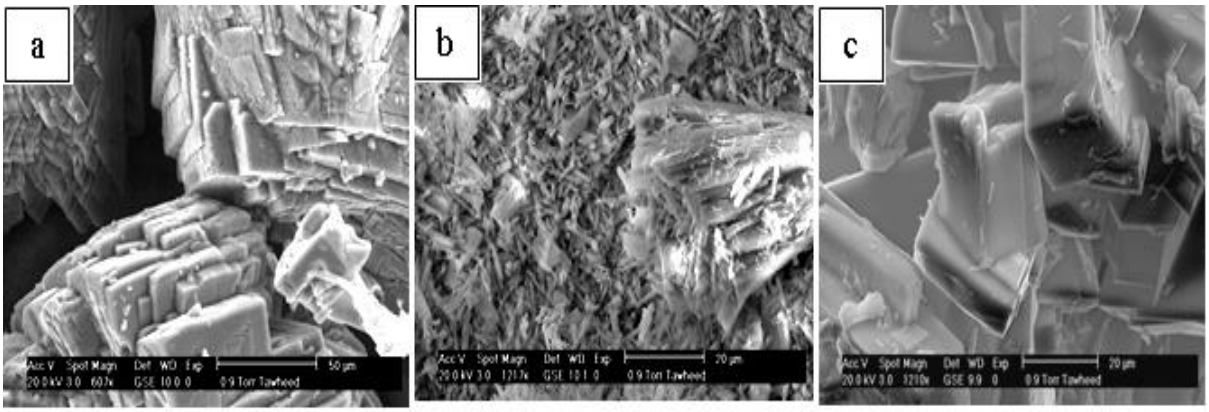


Figure 7: SEM images of the as-synthesized FOR40 (a), FOR41 (b) and FOR 42 (c) samples

However, by increasing the amount of P_2O_5/Al_2O_3 (FOR43 sample), unexpected AlPO-41 (AFO topology) phase was formed with large amount of amorphous phase that might be attributed to insufficient crystallization. Several attempts to get AlPO-41 pure were unsuccessful, whereas, the AlPO-34 (CHA topology) phase was obtained (FOR44 and FOR45 samples), rather than the AlPO-41(AFO topology). SEM images of FOR43; FOR44 and FOR45 samples corresponding to AlPO-41+amorphous and AlPO-34 phases, are given on Figure 8a-8c. The SEM photos show typical cubic-like rhombohedral shape of AlPO-34 with crystal size of 5 µm signaled by a circle on Figure 8b and 8c.

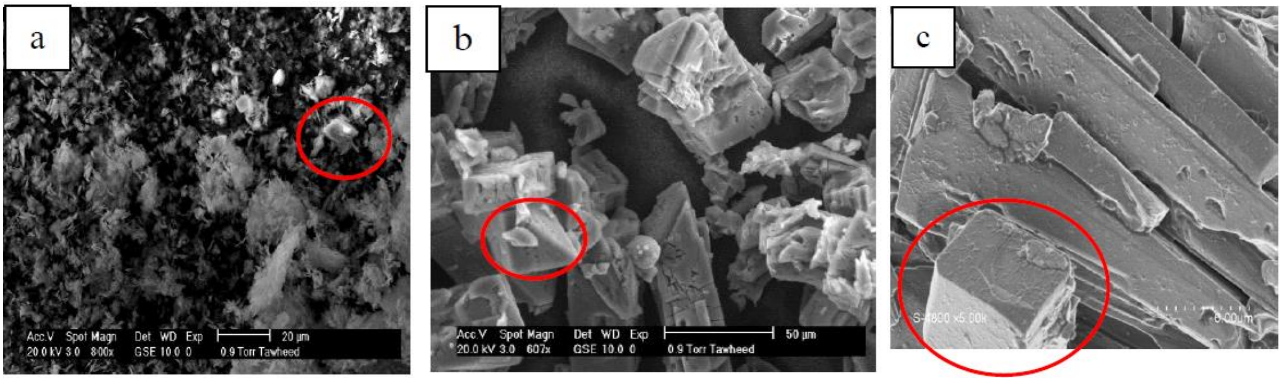


Figure 8: SEM images of the as-synthesized FOR43 (a), FOR44 (b) and FOR 45 (c) samples

Chemical analysis

The results of Table 2 show the percentage weight of Al, Si and P elements in some of obtained phases. SAPO-5, AlPO-11, AlPO-34 and AlPO-41 corresponding to FOR 19, FOR 20, FOR 41 and FOR 43 samples, are selected.

Table 2: Chemical analysis

Sample	Weight %						Atomic (%)					
	Al	Si	P	C	O	F	Al	Si	P	C	O	F
FOR 19	13.7	1.65	12.06	30.05	42.06	-	8.33	0.96	6.38	41.01	43.09	-
FOR 20	20.29	-	22.78	13.05	42.91	-	14.23	-	13.92	20.57	50.78	-
FOR 39	8.69	0.11	8.83	46.94	33.31	-	4.83	0.02	4.28	58.66	31.25	-
FOR 41	11.27	-	11.27	36.44	39.5	-	6.57	-	5.72	47.67	38.8	1.25
FOR 42	8.22	-	7.99	50.48	30.8	-	4.48	-	3.79	61.72	28.27	1.52
FOR 44	11.68	-	12.48	35.84	36.48	-	6.9	-	6.39	47.58	36.36	2.5

First of all, as expected, the atomic ratios Al/P and Al/Si+P of the products, are slightly close to 1, which is in accordance with the literature. The few amounts of chloride and nitrogen are not presented why it could be seen that total are not close to 100.

However, unexpected ratios of C are signaled on sample FOR 19 (SAPO-5) and FOR 20 (AlPO-11) prepared both by IL-1 molecule ($C_6H_{11}ClN_2$). Indeed, for FOR19, 8.33% atomic ratio correspond to 2 tetrahedron Al (P, Si)O4, whereas 41.01% of carbon correspond at only 1.7 molecule of IL-1. While the analysis of the sample FOR 20, show three tetrahedron AlPO4 for only 0.89 molecule IL-1. It could be assumed that a partial degradation of IL-1 molecule was held during the crystallization, as confirmed by the infrared spectroscopy.

In the other hand, the other samples prepared by IL2 molecule $C_{11}H_{13}ClN_2$, the correspondence of the inorganic framework and the organic molecule depends on the nature of the phase formed. In the case of AlPO-11 (sample FOR 39), the analysis shows, for each 1.6 AlPO4 tetrahedron, there is 1.7 IL2 molecule, this is in a good agreement. Whereas, for AlPO-34 corresponding to the other samples, FOR 41and FOR 44, two tetrahedron AlPO4 corresponding to 1.4 molecule IL2, are found, which is relatively accepted. Nevertheless, the analysis of FOR 42 corresponding to the same phase AlPO-34 shows a slight difference, because, only 1.4 tetrahedron AlPO4 corresponds to 1.8 molecules IL2. This could be attributed to an excess of extra-framework organic compound.

Infra-red analysis

Infrared spectroscopy of some samples reveals a degradation of ionic liquid IL1 molecule while IL2 has been conserved. As example, Infrared spectrum of FOR 19 and FOR 44, prepared respectively with IL1 and IL2, are given on Figure 9a and 9b. The infrared spectrum of pure IL1 and IL2 are also given.

As shown on Figure 9a, many bands characterizing IL1 molecule disappear in the spectrum of the as synthesized FOR 19 sample which confirms the degradation of this molecule. However, the bands characterizing IL2 molecule are present in the spectrum of FOR 44 and where detailed assignments is given below.

In order to study the role of ionic liquid in the formation of AlPO-34 molecular sieve, the pure [emim]Cl salt and as-synthesized AlPO-34 (FOR 44) were characterized with the FT-IR spectroscopy and superimposed on Figure 9b. As it can be seen, several IR absorption bands at 3370, 3100, 2926, 1638, 1539 and 1406 cm-1, which were found in the IR spectrum of pure [emim]Cl salt, were also observed in the IR spectrum of as-synthesized AlPO-34. The result indicated the presence of [emim]Cl bulk molecules incorporated in the inorganic matrix. On the other hand, the characteristic bands of CHA, which vibrate at 1100 (internal Al-O-P asymmetrical stretching) and 550 (double ring external linkage), were detected in the as-synthesized FOR 44 sample.

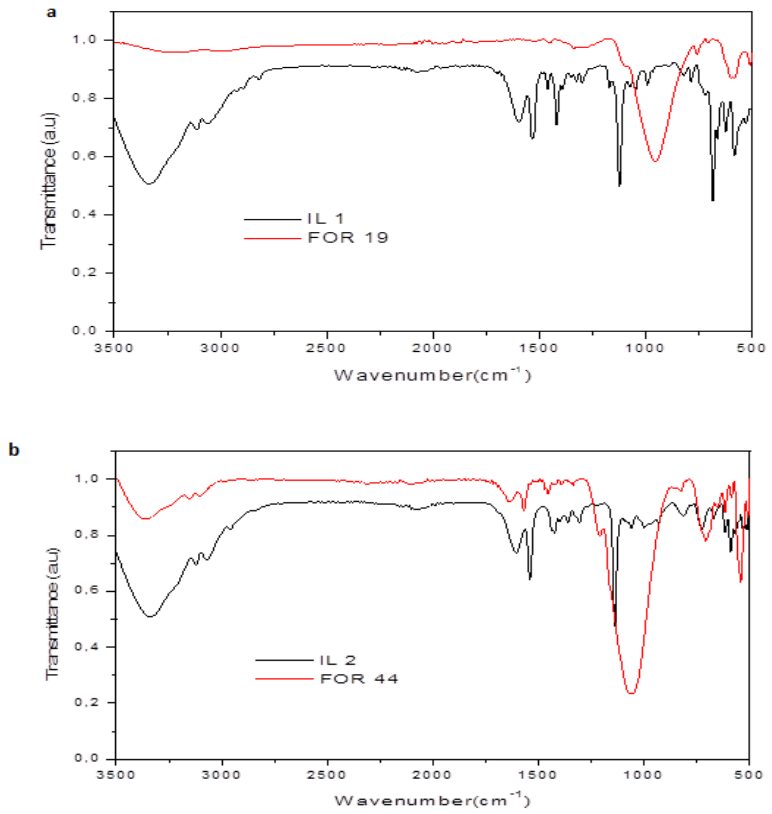


Figure 9: FT-IR spectra of superposed IL1/FOR19 (a) and IL2 / FOR 44 (b)

TG ATD analysis

All TGA curves have similar aspect. As example, the TG-DTA curves of as-synthesized FOR 44 are given on Figure 10.

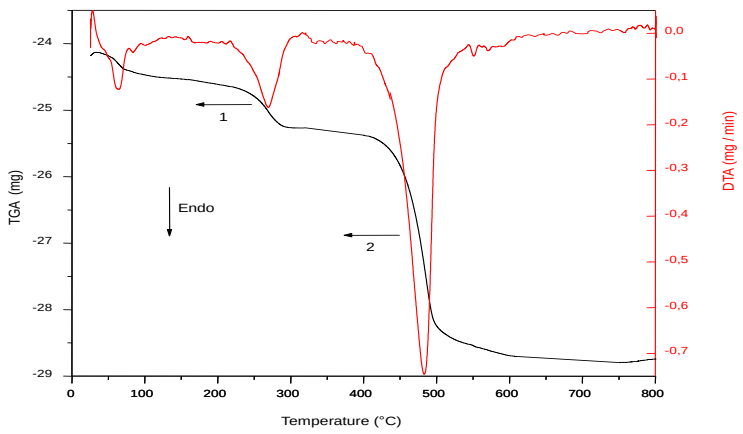


Figure 10: TG-DTA thermograms of as-synthesized FOR 44

These curves exhibit three-step weight losses which can be clearly observed before 120°C, 200-320°C and 400-550°C temperature ranges for the as-synthesized sample. The first step corresponds to the removal of physically adsorbed water from external surface of molecular sieve. The second weight loss (1) is due to the decomposition of alkyl part broken from ionic liquid. The last step (2) with a strongly endothermic process is likely related to the further removal of last part of organic resides and the release of about 17.7% of [emim]Cl occluded in the AlPO micropore framework.

CONCLUSION

In conclusion, the multifunctional ionic liquid is used as a solvent and a template simultaneously in synthesis of microporous materials with or without the addition of HF.

Despite the structural difference between SAPO-5 and AlPO-11 phases, they have been formed with the same ionic liquid IL1. In addition, the same ionic liquid IL2 lead to several phases such as AlPO-11, AlPO-34 and AlPO41. If AlPO-41 has structural similarities with AlPO-11, it isn't the case of AlPO-34.

The ionothermal method affects also morphologies of the AlPO's formed. The morphology of AlPO-11 is needle-like crystals while it is spherical by hydrothermal environment and different morphologies of AlPO-34 are also seen.

The use of ionic liquids allowed reducing the crystallite size of microporous materials obtained by the conventional hydrothermal method.

The ionothermal synthesis was proved to be a safe method for molecular sieve preparation and Aluminophosphate could be successfully produced by ionothermal synthesis.

ACKNOWLEDGMENTS

Some analyses were performed at the IS2M (Mulhouse, France) and KIT(Karlsruhe, Germany), therefore, J. Patarin (DR) and L. Josien (IR) from the Institute of Surface Science and materials IS2M (Mulhouse) and C. Bachir (DR) from the Karlsruhe Institute of Technology KIT, are kindly acknowledged for their services.

REFERENCES

[1] S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc*., **1982**, 104, 1146-1147.

[2] Y. Wei, Z. Tian, H. Gies, R. Xu, H. Ma, R. Pei, W. Zhang, Y. Xu, L. Wang, K. Li, B. Wang, G. Wen, L. Lin, *J. Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 5367-5370.

[3] J. Yu, R. Xu, *J. Accounts. Chem. Res*., **2003**, 36, 481-490.

[4] Y. Wang, Y. Xu, Z. Tian, L. Lin, *Chin. J. Catal*., **2012**, 31, 39-50.

[5] J. Patarin, JL. Paillaud, H. Wiley, VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **2002**, 2, 69469.

[6] R. Vomscheid, M. Briend, M. J. Peltre, P. P. Man, D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem*., **1994**, 98, 9614-9618.
[7] X. Q. Tong, J. Xu, C. Wang, W. F. Yan, J. H. Yu, F. Deng, R. R. Xu, *J. Micropor. Mesopor. Mater*., **2014**, 183, 108-116.
[8] M. E. Davis, *Nature*, **2002**, 417, 813-821.
[9] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, John Wiley & Sons (Asia), Pte Ltd, Singapore., **2007**, 1-696.
[10] J. Wang, J. Song, C. Yin, Y. Ji, Y. Zou, F.S. Xiao, *Micropor. Mesopor. Mater*., **2009**, 117, 561-569.
[11] W. Xu, J. Dong, J. Li, F. Wu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*., **1990**, 10, 755-756.
[12] X. Xu, W. Yang, J. Liu, L. Lin, *Adv. Mater*., **2000**, 12, 195-198.
[13] L. Ren, Q. Wu, C. Yang, L. Zhu, C. Li, P. Zhang, H. Zhang, X. Meng, F-S. Xiao, *J. Am. Chem. Soc*., **2012**, 134, 37, 15173-15176.
[14] X. Meng, Q. Wu, F. Chen, F-S. Xiao, *Sci. China. Chem.*, **2015**, 58, 6-13.
[15] Z. Liu, T. Wakihara, N. Nomura, T. Matsuo, C. Anand, S.P. Elangovan, Y. Yanaba, T. Yoshikawa, T. Okubo, *Chem. Mater*., **2016**, 28, 13, 4840-4847.
[16] E.R. Cooper, C.D. Andrews, P.S. Wheatley, P.B. Webb, P. Wormald, R.E. Morris, *Nature*, **2004**, 430, 1012-1016.
[17] R. Cai, Y. Liu, S. Gu, Y. Yan, *J. Am. Chem. Soc*., **2010**, 132, 37, 12776-12777.
[18] E.J. Fayad, N. Bats, C.E.A. Kirschhock, B. Rebours, A.A. Quoineaud, J.A. Martens, *Angew. Chem. Int. Ed*., **2010**, 122, 4689-4692
[19] K. Li, Z. Tian, X. Li, R. Xu, Y. Xu, L. Wang, H. Ma, B. Wang, L. Lin, Angew. *Chem, Int. Ed*., **2012**, 51, 4397-4400.
[20] E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton, S. T. Wilson, *Pure. Appl. Chem*., **1986**, 58, 1351-1358.
[21] J. Wu, H. Zhao, N. Li, Q. Luo, C. He, N. Guan, S. Xiang, *Cryst. Eng. Comm*., **2012**, 14, 8671-8676.
[22] L. Xin, H. Sun, R. Xu, W. Yan, *Sci. Rep*., **2015**, 5, 14940, 1-10.
[23] B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, US Patent, *J. Amer. Chem. Soc*., **1984**, 106, 440-871.
[24] P. Liu, J. Ren, *Catal. Commun*., **2008**, 9, 1804-1809.

Rapport-Gratuit.com

Materials Research Express

PAPER

Adsorption of gentian violet dyes in aqueous solution on microporous AlPOs molecular sieves synthesized by ionothermal method

To cite this article: W Fortas *et al* 2018 *Mater. Res. Express* **5** 025018

View the article online for updates and enhancements.

This content was downloaded from IP address 89.202.245.164 on 15/02/2018 at 09:13

Materials Research Express

CrossMark

RECEIVED
25 October 2017

REVISED
17 January 2018

ACCEPTED FOR PUBLICATION
26 January 2018

PUBLISHED
14 February 2018

PAPER

Adsorption of gentian violet dyes in aqueous solution on microporous AlPOs molecular sieves synthesized by ionothermal method

W Fortas[1,2], **A Djelad**[1], **M A Hasnaoui**[1], **M Sassi**[1] **and A Bengueddach**[1]

[1] Laboratory of Materials Chemistry- Department of Chemistry- Faculty of Pure and Applied Sciences University of Oran1 'Ahmed Ben Bella'. BP 1524 El Menouar Oran 31000-Algeria

[2] Centre of Scientific and Technical Analyses Physico-Chemical. BP 384, Bou-Ismail Industrial Zone Tipaza Algeria

E-mail: fortas-wissam@hotmail.fr

Keywords: gentian violet, dye adsorption, ionic liquid, AlPO-34, chabazite, modelisation

Abstract

In this work, AlPO-34, like-chabazite (CHA) zeolite, was ionothermally prepared using the ionic liquid (IL), 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride [EMIMCl], as solvent. The solids obtained were characterized by x-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (FTIR), thermal analysis (TG) and nitrogen adsorption/desorption at 77.3 K. The results show that the ionic liquid is occluded in the AlPO-34 framework and consequently it acts also as a structure-directing agent. The variation of chemical composition led to AlPO-34 materials with different crystal sizes and morphologies. The well crystallized AlPO-34 material was used as adsorbent for Crystal Violet (CV) dye removal from aqueous solutions. The effect of adsorption parameters such as pH and initial concentration were investigated. It was found that adsorption dyes is favorable at pH $= 6$. The adsorption isotherm data follow the Langmuir equation in which parameters are calculated. The selected AlPO-34 sample exhibited a high crystal violet dye removal of 46.08 mg g^{-1} at pH $= 6$.

1. Introduction

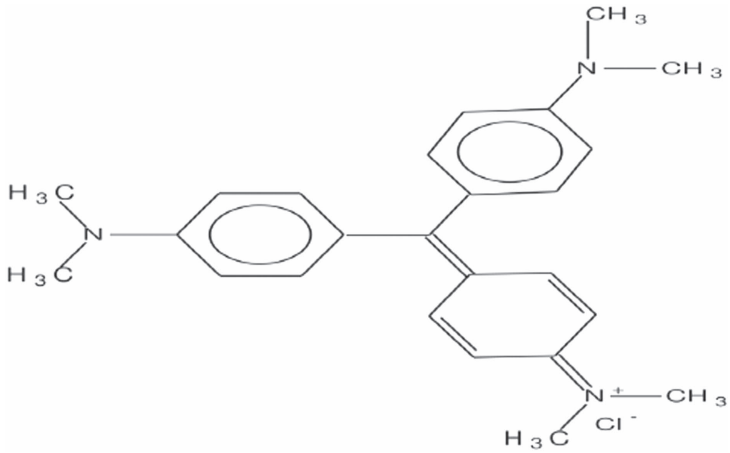
In recent years, synthetic dyes are used widely from different industries in dyeing textile, plastic and printing processes; organic dye wastes are harmful, carcinogenic [1] and can cause many serious dangers to natural environmental pollution and the world of aquatic living organisms [2–5]. Many technologies researches have focused on the photodegradation of dyes in order to decrease and remove their toxicity but this large field of applications has a limited yield justified by the relatively high cost of the photocatalysis material and non ideal efficiency of degrading dyes [6–8]. Therefore, adsorption was the treatment economic solution and has been widely studied for a high-efficiency [9]. Many adsorbents materials have been tested, especially mineral sorbents [10–15] and activated carbon [16]. Though activated carbon has received a great deal of attention because of its high efficiency and high sorption capacity, its use is limited by its non-selectivity and poor reusability. So, there is still a need for the development of alternative sorbents, in particular low-cost sorbents. In the other hand, zeolites and like-materials such as AlPOs have been successfully under consideration due to their potential for adsorption and their own advantages and properties, such as high microporosity, specific surface areas, strong acidity and shape-selectivity [17]. Finally this method can be used to remove different types of coloring materials [11, 18, 19] and considered as the procedure of choice for its best results in wastewater treatment [12–14, 20–22].

Recently, adsorption techniques using aluminophosphates AlPOs based composites have been developed to adsorb dyes in wastewater treatment processes [23–25]. In this work, we report a novel method (ionothermal synthesis) for preparing molecular sieves developed by Morris and co-workers [26–29], which involves the use of ionic liquids (ILs) as both the structural directing agent (SDA) and solvent.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

© 2018 IOP Publishing Ltd

Table 1. Physical properties and molecular structure of Gentian Violet.

Dye name	Gentian Violet
molecular structure	
Chemical formula	$C_{25}N_3H_{30}Cl$
Molecular Weight	407.979 g mol^{-1}
IUPAC name	methanaminium,N-[4-[bis[4-dimethylamino)phenyl]methylene]-2,5-cyclohexadien-1-ylidene]-N-methyl-, chloride
Aspect	Greenish crystalline powder
λ_{max} (nm)	585
Melting temperature	215 °C (decomposition)
Solubility	4 g L^{-1} (water, 25 °C)

The properties of ILs such as their composition of only ions, have negligible vapor pressure, making it possible to prepare AlPOs in open vessels and reduce concerns associated with closed ones [27, 30–32]. In the meantime, as the ILs participate in two roles, the competition between SDA-framework and solvent-framework interaction is removed and following this ionothermal process allows solving some fundamental questions that are hard to study in conventional methods [33].

In the present work, AlPO-34 materials were ionothermally synthesized using the ionic liquid (IL), 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride [EMIMCl], as both solvent and structure directing agent. The solids obtained were characterized by x-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (FTIR), thermal analysis (TG) and nitrogen adsorption/desorption at 77.3 K. The resulting AlPO-34 material was then used as adsorbent for removal of crystal violet dye from aqueous solutions. The Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models were applied in order to fit the experimental data in linear regression.

2. Experimental materials and methods

2.1. Chemicals and reagents

All chemicals and reagents used were of analytical grade obtained from Sigma-Aldrich for ionic liquid (IL), 1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride ([Emim]Cl), catapal B (hydrated alumina) and sodium hyroxide (NaOH), Merck for orthophosphoric acid (H_3PO_4, 85 wt% in water) and fluorhydric acid (HF, 40 wt% in water), Fluka for Gentian violet (CV) dye. Some properties and molecular structure of this dye are listed in table 1. A stock solution of 1000 ppm was prepared by dissolving 1 g of CV in 1 L of distilled water. The solid adsorbent materials were prepared as described in section 2.1.1.

2.1.1. Synthesis of AlPO-34 adsorbents

The AlPO-34 adsorbents materials were prepared using an ionothermal method. The synthesis steps and the starting reagents were different from those proposed by Flanigen *et al* [34]. Mixtures with different molar compositions of ionic liquid, catapal B, orthophosphoric acid and fluorhydric acid were stirred at a temperature of 60 °C for 90 min then heated at 180 °C for one week. The resulting product was filtered, washed totally with distilled water, and dried at 90 °C overnight. The molar chemical compositions of the starting synthesis gels, the synthesis conditions as well as the products obtained are summarized in table 1.

2.2. Adsorbate

The organic dye used in this study was Gentian Violet (CV). It is a commercial powder supplied by Fluka. Some properties and molecular structure of this dye are listed in table 1. A dye stock solution of 1000 ppm was prepared by dissolving 1 g of CV in 1 L of distilled water. Serial dilutions were made by diluting the dye stock solution in accurate proportions to the desired concentrations from 5 to 25 ppm. The pH of each solution was adjusted to the desired value by adding a diluted NaOH solution.

2.3. Characterizations

The powder x-ray diffraction (PXRD) patterns were recorded using a Philips PW1140/90 diffractometer with monochromatic CuKα_1 radiation (0.154 06 nm) in the region ranging from 2°(2θ) to 50°(2θ). The incorporation or not of ionic liquid in the as-synthesized AlPO-34 materials is confirmed by infrared FTIR spectroscopy. The FTIR spectra are recorded in the range of 500–4000 cm^{-1} on an ALPHA FTIR Bruker spectrometer with Attenuated Total Reflectance mode (ATR). The scanning electron micrographs were obtained from a JSM-6300F JEOL scanning electron microscope. Thermogravimetric analyses (TG) were carried out using a LabSys evo thermoanalyzer between room temperature and 800 °C; at a heating rate of 10 °C min^{-1}. Reconstituted air (80% N_2 and 20% O_2) with a flow rate of 100 ml min^{-1} is used during measurement. N_2 adsorption/desorption (BET method) was carried out using an ASAP 2020 BET apparatus. The experiments were carried out at 77.3 K after activation at 200 °C overnight.

For the analysis of aqueous solutions, a pH meter Hanna 210 microprocessor is used for pH measurements. UV-visible spectroscopy is used to determine the amount of residual CV dye in solutions. Experiments are carried out on a SPECORD 210 PLUS spectrometer.

2.4. Adsorption method

Equilibrium batch adsorption studies are carried out by exposing a suitable amount of the solid adsorbents to 25 ml of CV dye solutions in sealed 50 ml bottles. The mixtures obtained are magnetically stirred at room temperature (25 °C). After equilibrium estimated for 1 h, the flasks are centrifuged and the supernatants are analyzed by UV-Visible spectroscopy. The experiments are conducted by contacting 0.02 g of solid adsorbent with 25 ml of CV dye solutions with different concentrations. These concentrations are equals to 5, 20, 100, 150 and 300 ppm. Furthermore, in order to ovoid CV dye precipitation which occurs at high pH values, all the experiments were carried out at a constant pH value of 6. In these cases, pH of the solutions is adjusted to the desired value by sodium hydroxide solutions. In all cases, amounts, **q**, of CV dye removed by the adsorbent in each flask and the efficiency of adsorption (or removal), **R**, are determined by the following mass balance equations:

$$q = \frac{V.(Co - Ce)}{m} \tag{1}$$

$$R = 100\frac{(Co - Ce)}{Co} \tag{2}$$

where **q** is the adsorbed amount of dye per gram of adsorbent (mg/g), **R** is the efficiency of adsorption (%), **V** is the volume of the dye solution (L), $\mathbf{C_o}$ is the initial concentration of CV dye (mg/l), $\mathbf{C_e}$ is the equilibrium concentration of dye at time t (mg/l) and **m** is the mass of the adsorbent used (g).

2.5. Modeling

Equilibrium adsorption data are commonly described by adsorption isotherms which give, at constant temperature, the variation of the amount of adsorbed CV dye (qe) as a function of its equilibrium concentration (Ce). Classical two parameters adsorption isotherm models of Langmuir and Freundlich [35, 36] were used to study the behavior of the adsorption. The Langmuir adsorption isotherm, which proposed uniform absorbent surface activity and monolayer adsorption, with finite adsorbent active sites, is expressed as:

$$q_e = q_m.\frac{K_L.Ce}{1 + K_L.Ce} \tag{3}$$

By taking the reciprocal of equation (3), the linear form is given by equation (4):

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{q_m.K_L} + \frac{Ce}{q_m} \tag{4}$$

Where **qe** is the maximum amount of the CV dye adsorbed per mass of absorbent (mg/g), $\mathbf{q_m}$ is the limiting adsorption capacity (mg/g), $\mathbf{K_L}$ is a Langmuir constant (L/mg) related to the affinity of the binding sites.

When the surface of the AlPO material is saturated with the dye, q_m and K_L were determined from the linear plot of $\frac{Ce}{qe}$ versus *Ce*.

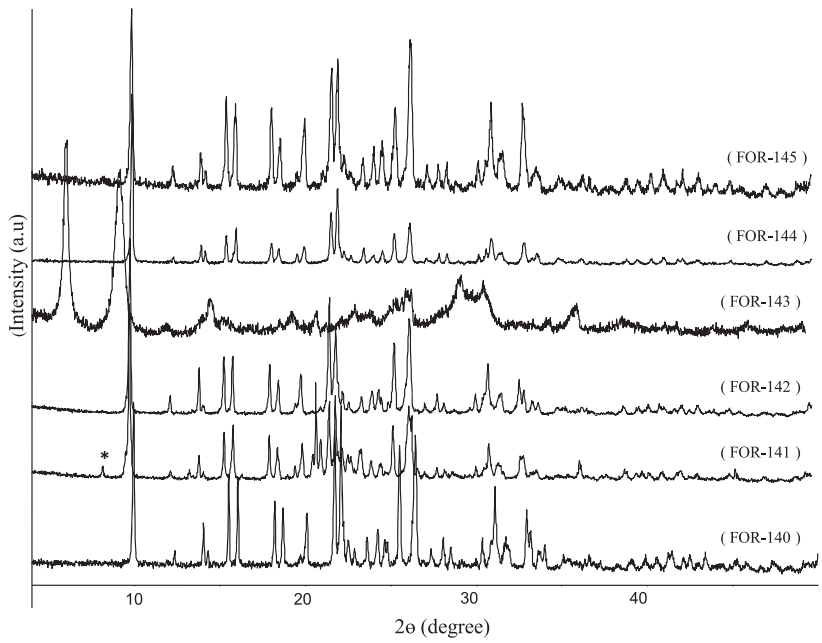


Figure 1. XRD patterns of the as-synthesized FOR-140, FOR-141, FOR-142, FOR-143, FOR-144 and FOR-145 samples. (* impurity phase).

Table 2. Synthesis conditions and phases obtained.

	Solution composition (molar ratio)							
Sample	Al_2O_3	P_2O_5	IL	HF	H_2O	Time (days)	T (°C)	Phase
FOR 140	1	1	20	0	10	7	180	AlPO-34
FOR 146	1	2.2	10	0	10	7	180	Quartz
FOR 141	1	1	10	1	10	7	180	AlPO-34
FOR 142	1	1	40	1	10	7	180	AlPO-34
FOR 143	1	2.2	10	1	10	7	180	AlPO-41 + Amorphous
FOR 144	1	2.2	20	1	10	7	180	AlPO-34
FOR 145	1	2.2	40	1	10	7	180	AlPO-34

The Freundlich adsorption isotherm, which is based on a heterogeneous surface adsorption, by means of the non linear equation (5):

$$q_e = K_F . C_e^{1/n} \tag{5}$$

The Feundlich parameters are determined using the linear form of this model, by equation (6):

$$\ln qe = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{6}$$

Where $\boldsymbol{K_F}$ and **n** are the Freundlich parameters, whose values were obtained from the plot of ln qe against ln ce.

3. Results and discussion

The x ray diffraction patterns of the as-synthesized samples are given in figure 1 and the corresponding results are given in table 2. As shown in table 2, the use of ionic liquid leads to the formation of pure and well crystallized AlPO-34 materials indicating that this liquid acts as both solvent and structure directing-agent. Moreover, the use of ionic liquid as solvent allows the formation of AlPO-34 materials in presence or absence of fluoride anions. In the presence of fluoride ions in the synthesis gel and under the same synthesis conditions, the increase of P_2O_5/Al_2O_3 molar ratio from 1 to 2.2 mol leads to the formation of a poorly crystallized AlPO-41 material (FOR-143 sample). In the non-fluoride medium, the formation of this material seems to be favored by diluted reaction mixtures with low P_2O_5/Al_2O_3 molar ratios.

The SEM images of as-synthesized AlPO-34 samples are given in figure 2. The crystal morphology of samples varied with the molar chemical composition of the starting synthesis mixture and the amount of ionic liquid (IL)

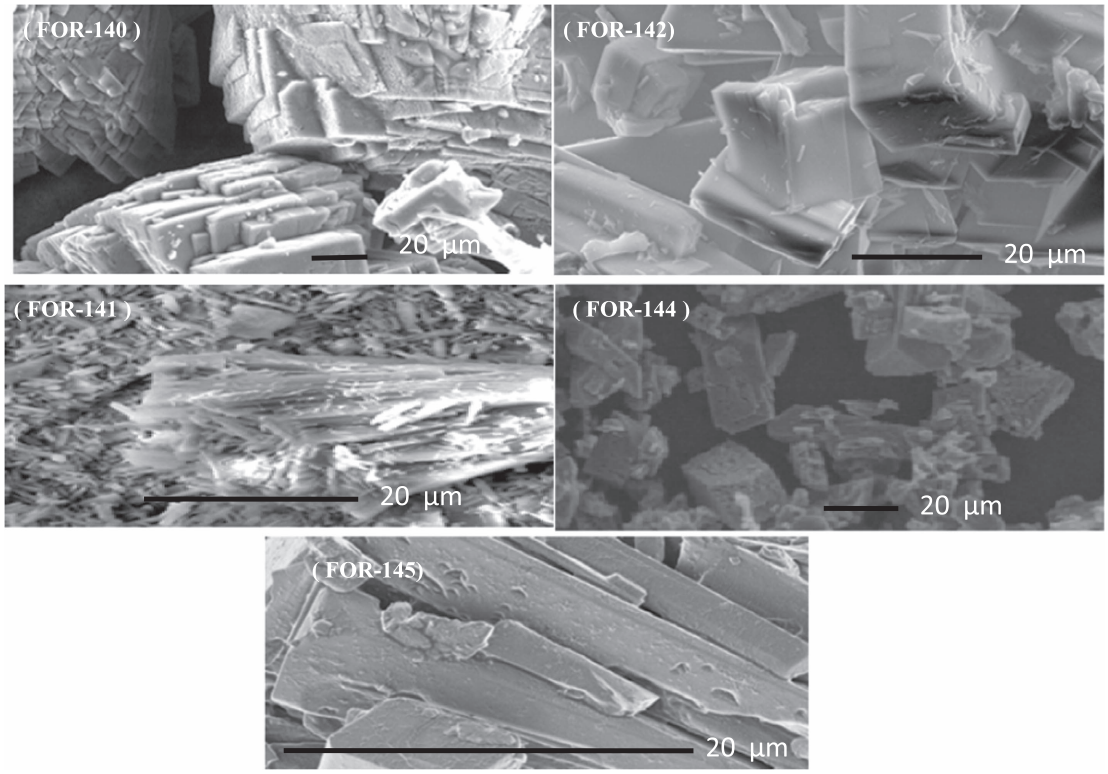


Figure 2. SEM images of the as-synthesized FOR-140, FOR-141, FOR-142, FOR- 144 and FOR-145 samples.

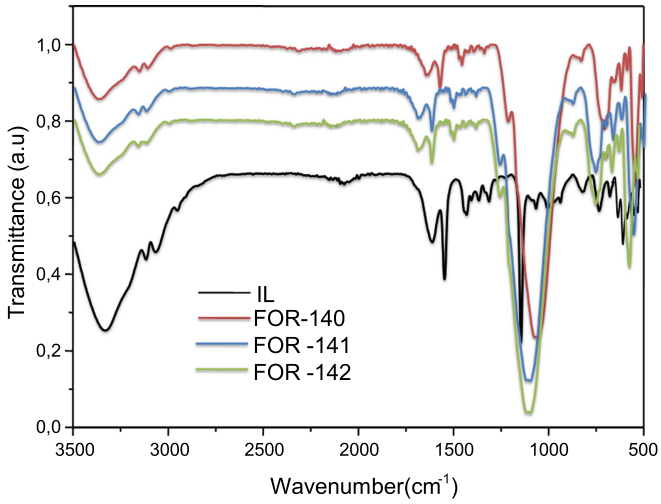


Figure 3. FT-IR spectra of: IL, FOR-140, FOR-141 and FOR-142 samples.

used. Indeed, if the cubic morphology characteristic of AlPO-34 materials prepared by hydrothermal method [37, 38] is observed in the case of sample FOR-142, agglomerate layers morphology, rarely encountered for AlPO-34 materials, is observed for samples FOR-140 and FOR-141. Sample FOR-144 presents both type morphologies.

Otherwise, the use of ionic liquid both as solvent and structure directing-agent in the synthesis of AlPO-34 materials leads to a decrease in crystallites size compared to that obtained using hydrothermal method.

Infrared spectra of as-synthesized AlPO-34 materials (FOR-140, FOR-141 and FOR-142 samples) are superposed and compared to pure [Emim]Cl (IL) (figure 3). As shown in figure 3, in addition to the characteristic vibration bands of the AlPO-34 material obtained by conventional methods [39], all samples exhibit almost all characteristic absorption bands of IL molecules indicating the presence of these molecules inside the AlPO-34 framework. Indeed, the absorption bands observed at 3370, 3100, 2926, 1638, 1539 and

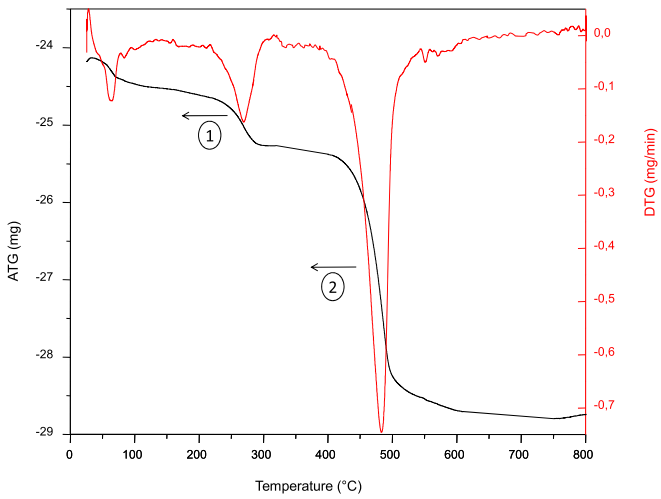


Figure 4. TG-DTG thermograms of as-synthesized FOR-140 sample.

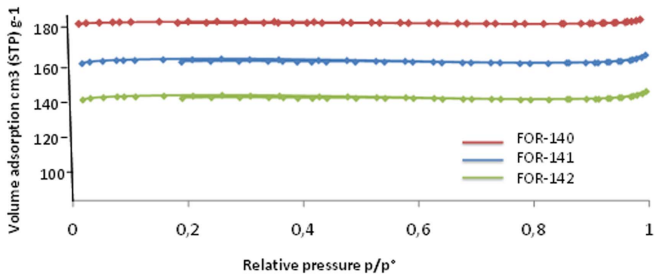


Figure 5. N_2 adsorption–desorption isotherms of FOR-140, FOR-141 and FOR-142 at 77.3 K.

Table 3. Nitrogen adsorption/desorption results of the AlPO-34 material (FOR-140 sample).

Sample	S_{BET}(m^2 g^{-1})	V_m [a] (cm^3 g^{-1})	V_p (cm^3 g^{-1})[b]
FOR-140/N_2	516.33	117.88	0.202

[a] monolayer volume,
[b] micropore volume.

1406 cm^{-1} are present in both the IR spectrum of pure IL and in those of AlPO-34 materials. This result confirms that in addition to its function of solvent, the ionic liquid also acts as structure directing agent.

The TG curves of all samples have similar aspect according to the literature [40]. It is presented as an example in this work, the TG curve of the sample FOR140 (figure 4). As shown in figure 4, The TG-curve exhibits three weight losses in the temperature range between 25 °C and 800 °C. The first mass loss centered at about 70 °C corresponds to the removal of physically adsorbed water molecules from external surface of AlPO-34 material. The second weight loss centered around 250 °C is due to the decomposition of broken alkyl part of ionic liquid. The last mass loss at about 480 °C is likely related to the further removal of last part of organic species. The total amount of [Emim]Cl ionic liquid occluded in the AlPO-34 micropore framework is estimated to about 17.7 wt%. Thus, the presence of [Emim]Cl occluded in the AlPO-34 material confirms that IL acts both as solvent and structure directing-agent.

The adsorption/desorption isotherms of N_2 at 77.3 K for samples FOR-140, FOR-141 and FOR-142 are shown in figure 5. According to IUPAC classification, all the isotherms are of type I, which indicates the presence of micropores [41].The sample FOR-140, whose textural characteristics are given in the table 3, seems to have the best adsorption properties. Indeed, it exhibits a high specific surface area of about 516.33 m^2 g^{-1} and a large porous volume of about 0.202 cm^3 g^{-1}. This sample will be used later in this work as an adsorbent for the removal of crystal violet (CV) dye from aqueous solutions.

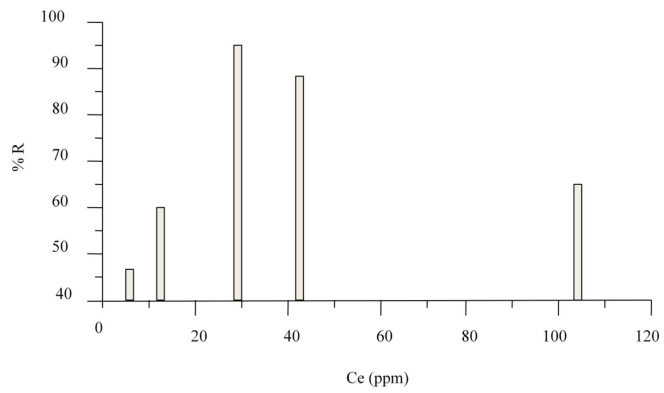


Figure 6. Effect of initial concentration on the adsorption capacity of CV dye onto AlPO-34 material (pH = 6; V = 25 ml; m = 0.02 g; t = 1 h).

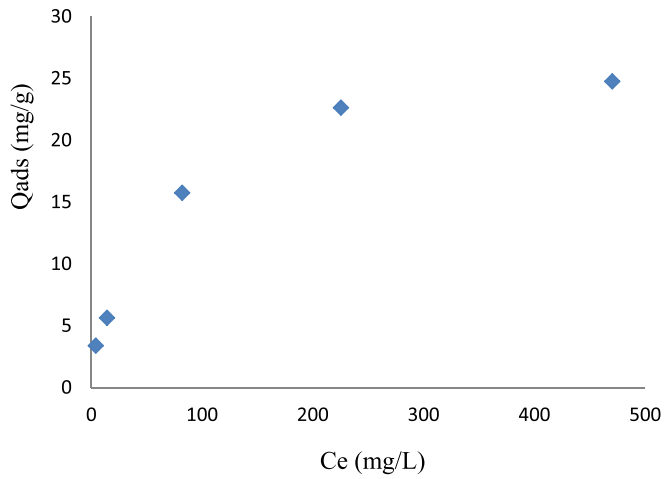


Figure 7. Effect of initial concentration on CV dye on adsorption onto AlPO-34 adsorbent (Sample FOR-140) (pH = 6; V = 25 ml; m = 0.02 g; t = 1 h).

4. Adsorption of CV on AlPO-34

The AlPO-34 (sample FOR-140) prepared by ionothermal method has been used as adsorbent for removal of CV dye from aqueous solutions following the steps detailed previously. The variation of the removal rate (%) against the initial concentration is given in figure 6. This figure shows that the removal rate obtained for this system reach a value of 95%, which is better than that obtained for other systems [42–45].

The curve giving the variation of the amount of adsorbed CV dye as a function of the initial concentration of this dye is displayed in figure 7. The isotherm curve is type L, according to the classification of Giles [46], which means that the adsorption of CV dye occurs as a monolayer. The maximum amount of adsorption obtained is 25 mg g^{-1} of CV.

4.1. Modeling

Langmuir and Freundlich models have been used as models for this isotherm study. The linear forms of Langmuir and Freundlich are given respectively in figures 8 and 9. The determined Langmuir and Freundlich parameters are given on table 4.

The Langmuir isotherm gave a better fit than that obtained for Freundlich. Indeed, the correlation factor R^2 value closer to unity (0.999) confirms that the adsorption phenomenon is better ascribed by Langmuir model rather than the Freundlich one which displayed a correlation factor value of only 0.882. The adsorption capacity can be correlated with the high surface area and porosity of the FOR-140 adsorbent and this result confirms that a higher surface area will generally result a higher adsorption capacity. Applicability of Langmuir model is in good agreement with N_2 isotherm adsorption showing a perfect microporosity of the product, so that a homogenous surface.

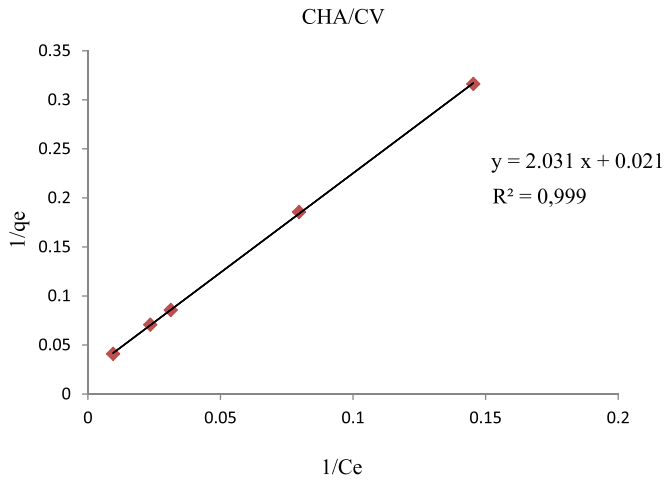


Figure 8. Linear plot of adsorption isotherm of CV dye onto AlPO-34 material according to the Langmuir model at pH = 6.

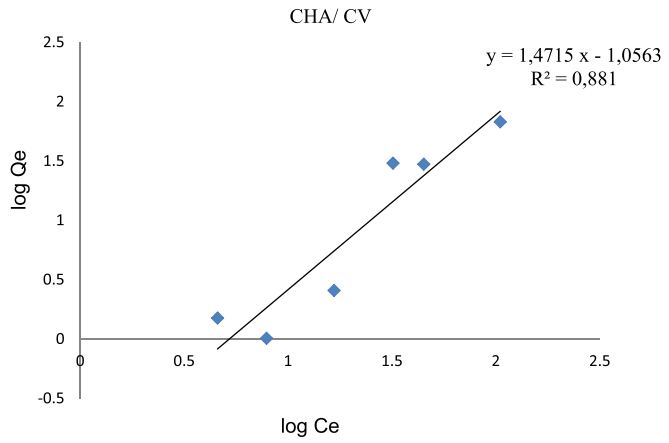


Figure 9. Linear plot of adsorption isotherm of CV dye onto AlPO-34 (FOR-140) according to the Freundlich model at pH = 6.

Table 4. comparison of adsorption parameters and correlation coefficients of Langmuir and Freundlich models onto FOR-140 sample and theoretical adsorbents.

	Absorbent		
Langmuir	FOR-140 This study	ZFA [45]	RO16 [51]
q_{max}	46.08	19.60	1.06
K_L	0.01	0.32	0.58
R^2	0.999	0.997	0.984
Freundlich	FOR-140 This study	IC [51]	ZBA [45]
$\mathbf{N_F}$	0.68	2.68	2.53
$\mathbf{K_F}$	0.08	0.19	2.66
$\mathbf{R^2}$	0.882	0.972	0.981

According to the literature, several studies on the adsorption of dyes by zeolites have shown that it obeys the Freundlich isotherm inducing a multilayer adsorption. This can be explained by the heterogeneity of the zeolite systems used which are formed by channels and cavities of different shapes and sizes [45, 47–51]. The adsorption for the system FOR-140/CV obeys Langmuir isotherm better, indicating predominantly homogeneous distribution of active sites on the AlPO -34 material (sample FOR-140) surface, since the Langmuir equation assumes that the adsorbent surface is energetically homogeneous. This result is in very good agreement with the shape and the dimensions of the pores of AlPO-34 material which are in the form of homogeneous three-

Table 5. Comparison of the maximum adsorption of capacities of CV dye onto various adsorbents.

Adsorbents	Q_{max} (mg g^{-1})	References
Fly ash	74.6	[53]
Bottom ash	12.1	[54]
Sepiolite	77.0	[55]
Activated carbon	19.8	[56]
ZFA	19.6	[45]
ZBA	17.6	[45]
FOR-140	46.08	This study

dimensional channels of the same diameter of about 3.8 Å [52]. Thus, the molecules of CV dyes are adsorbed on the anionic sites which are homogeneously distributed within these pores.

As shown in table 5, the results obtained compare well with the literature and the AlPO-34 adsorbent material obtained by ionothermal method may constitute a good alternative for CV dye removal from aqueous solutions.

5. Conclusion

In this work, well crystallized AlPO-34 materials were successfully synthesized by ionthermal method using the ionic liquid (IL), 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride [EMIMCl], as solvent. The characterization of the materials obtained by several analysis methods shows that the ionic liquid is occluded into the solid framework indicating that this liquid acts also as structure directing agent. Furthermore, the modification of the chemical composition of starting synthesis mixture leads to AlPO-34 materials with different crystal size and morphology. Otherwise, the AlPO-34 can be used as an effective adsorbent for the removal of crystal violet dye from aqueous solutions. It is observed from the experiments that removal of this dye is possible. The maximum of adsorption is observed at pH $= 6$. The study shows that the results fit well the Langmuir model and the adsorbent used displays a high adsorption capacity of 46.08 mg g^{-1}.

Acknowledgments

Some analyses were performed at the IS2M (Mulhouse, France) therefore, J Patarin (DR) and L Josien (IR) from the Institute of Surface Science and materials IS2M (Mulhouse) are kindly acknowledged for their services.

ORCID iDs

W Fortas https://orcid.org/0000-0002-3017-9537

References

[1] Vandevivere P C, Bianchi R and Verstraete W 1998 Review treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies *J. Chem. Technol. Biotech.* **72** 289–302
[2] Gupta V K, Gupta B, Rastogi A, Agarwal S and Nayak A 2011 A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye—acid blue 113 *J. Hazard Mater.* **186** 891–901
[3] Uluozlu O D, Sari A, Tuzen M and Soylak M 2008 Biosorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution by lichen (Parmelina tiliaceae) biomass *Bioresource Technol.* **99** 2972–80
[4] Arunarani A, Chandran P, Ranganathan B V, Vasanthi N S and Sudheer K S 2013 Bioremoval of basic violet 3 and acid blue 93 by pseudomonas putida and its adsorption isotherms and kinetics *J. Colloids Surf B Biointerfaces.* **102** 379–84
[5] Sari A, Mendil D, Tuzen M and Soylak M 2008 Biosorption of Cd(II) and Cr(III) from aqueous solution by moss (Hylocomium splendens) biomass: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies *J. of Chemical Engineering.* **144** 1–9
[6] Wang H, Yuan X, Wu Y, Zeng G, Chen X, Leng L and Li H 2015 Synthesis and applications of novel graphitic carbon nitride/metal-organic frameworks mesoporous photocatalyst for dyes removal *J. Appl. Catal.* B **174** 445–54
[7] Liu W, Cai J and Li Z 2015 Self-assembly of semiconductor nanoparticles/reduced graphene oxide (RGO) composite aerogels for enhanced photocatalytic performance and facile recycling in aqueous photocatalysis *ACS Sustain. J. Chem. Eng.* **3** 277–82
[8] Huang H, He Y, Du X, Chu P K and Zhang Y 2015 A general and facile approach to hetero structured Core/Shell BiVO4/BiOI p-n junction: room-temperature *in situ* assembly and highly boosted visible-light photocatalysis *ACS Sustain. J. Chem. Eng.* **3** 3262–73
[9] Li Y, Zhou K, He M and Yao J 2016 Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 using mixed-base and their dye adsorption *J. Micropor Mesopor Mat.* **234** 287–92
[10] Yang X Y and Al-Duri B 2001 Application of branched pore diffusion model in the adsorption of reactive dyes on activated carbon *J. Chem. Eng.* **83** 15–23

[11] Hajivandi A, Farjadfard S, Ramavandi B and Akbarzadeh S 2016 *Data in Brief* **7** 71–6
[12] Ramavandi B, Farjadfard S and Ardjmand M 2014 *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2** 1776–84
[13] Asgari G, Ramavandi B and Farjadfard S 2013 *The Scientific World Journal* **2013** 476271
[14] Shams M, Nabipour I, Dobaradaran S, Ramavandi B, Qasemi M and Afsharnia M 2013 *Fresenius Environmental Bulletin* **22** 722–6
[15] Ahmadi M, Kouhgardi E and Ramavandi B 2016 *Korean Journal of Chemical Engineering* **33** 2589–601
[16] Walker G M and Weatherley L R 2001 *J Chem Eng.* **83** 201–6
[17] Flanigen E M, Patton R L and Wilson S T 1988 *J. Stud. Surf Sci. Catal.* **37** 13–27
[18] Sabar S, Nawi M A and Ngah W S W 2016 *J. Desalination Water Treat* **3994** 1–7
[19] Rezaee A, Ramavandi B and Ganati F 2006 *Pakistan Journal of Biological Sciences* **9** 777–82
[20] Demirbas A 2009 *A Review J. Hazard Mater.* **167** 1–9
[21] Ramavandi B, Rahbar A and Sahebi S 2016 *Desalination and Water Treatment* **57** 23814–26
[22] Asgari G, Ramavandi B and Sahebi S 2014 *Desalination and Water Treatment* **52** 7354–65
[23] Ma T Y, Zhang X J and Yuan Z Y 2009 *J. Phys. Chem.* **113** 12854–62
[24] Das S K, Bhunia M K and Bhaumik A 2012 *Micropor Mesopor Mater.* **155** 258–64
[25] Kannan C, Muthuraja K and Devi M R 2013 *J. Hazard. Mater.* **10** 244–5
[26] Musa M, Dawson D M, Sharon E, Ashbrook E and Morris E R 2017 Ionothermal synthesis and characterization of CoAPO-34 molecular sieve *J. Microporous and Mesoporous Materials* **239** 336–41
[27] Cooper E R, Andrews C D, Wheatley P S, Webb P B, Wormald P and Morris R E 2004 *J. Nature.* **430** 1012–6
[28] Parnham E R, Wheatley P S and Morris R E 2006 *J. Chem. Comm.* **4** 380
[29] Parnham E R, Drylie E A, Wheatley P S, Slawin A M Z and Morris R E 2006 *J. Angew. Chem. Intern. Edit.* **45** 4962
[30] Wang Y, Xu Y, Tian Z and Lin L 2012 *Chin J Catal.* **33** 39–50
[31] Parnham E R and Morris R E 2007 *Acc. Chem. Res.* **40** 1005–13
[32] Meng X and Xiao F S 2014 *Chem. Rev.* **114** 1521–43
[33] Ma H, Tian Z, Xu R, Wang B, Wei Y, Wang L, Xu Y, Zhang W and Lin L 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 8120–1
[34] Flanigen E M, Lok B M, Patton R L and Wilson S T 1986 *J. Pure Appl. Chem.* **58** 1351–8
[35] Adamson A W and Gast A P 1967 *J Physical Chemistry of Surfaces Interscience* 6th Edition (New York: Wiley) (https://doi.org/10.1126/science.160.3824.179)
[36] Foo K and Hameed B 2010 Insights into the modeling of adsorption isotherm systems *J Chemical Engineering* **156** 2–10
[37] Mumpton F A, Ormsby W C, Sand L B and Mumpton F A (ed) 1978 *Natural Zeolites: Occurrence, Properties and Use* (Oxford: Pergamon) p 113–32
[38] Gottardi G, Galli E, Gorsey A E and Engelhardt W V (ed) 1985 *Natural Zeolites* (Berlin: Springer) p 113
[39] Erfan A and Mohammad H 2015 *Powder Technology Journal* **269** 358–70
[40] Renyan P, Zhijian T, Ying W, Keda L, Yunpeng X, Lei W and Huaijun M 2010 *Materials Letters Journal.* **64** 2384–7
[41] Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge C W, Everett D H, Haynes J M, Pernicone N, Ramsay J D F, Sing K S W and Unger K K 1994 *Pure Appl. Chem.* **66** 1739–58
[42] Harja M, Bulgariu L, Ciobanu G, Favier L and Rusu L 2016 *J. Bul Inst Polit Iasi.* **62** 66
[43] Jayganesh D, Tamilarasan R, Kumar M, Murugavelu M and Sivakumar V 2017 *J of Materials and Environmental Sciences* **8** 2122–31
[44] Enenebeaku C K, Okorocha N J, Enenebeaku U E and Onyeachu B I 2016 *J. of Applied Chemistry* **9** 14–23
[45] Bertolini T C R, Izidoro J C, Magdalena C P and Fungaro D A 2013 *Orbital The Electronic Journal of Chemistry* **9** 179–91
[46] Giles C H, Macewan T H, Nakhwa S N and Smit D 1960 *Studies in Adsorption.* **786** 3973–93
[47] Aguila D M M and Ligaray M V 2015 *International Journal of Environmental Science and Development* **6** 824–7
[48] Mainrai M 2012 Master of Technology in Chemical Engineering Patiala-147004. Punjab India
[49] Fungaro D A, Grosche L C, Pinheiro A S, Izidoro J C and Borrely S I 2010 *Orbital The Electronic Journal of Chemistry* **2** 235–47
[50] Amodu O S, Ojumu T V, Ntwampe S K and Ayanda O S 2015 *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences* **5** 191–203
[51] Fungaro D A, Yamaura M and Carvalho T E M 2011 *At Mol. Sci. Journal* **2** 305–16
[52] Elanany M, Koyama M, Kubo M, Selvam P and Miyamoto A 2004 *Microporous and Mesoporous Materials* **71** 51–6
[53] Çoruh S, Geyikçi F and Nuri O N 2012 *ATINER'S Conf. paper Series (Athens Greece)*
[54] Gandhimathi R, Ramesh S T, Sindhu V and Nidheesh P V 2012 *Iran J. Energy & Environ.* **3** 143–56
[55] Eren E, Cubuk O, Ciftci H, Eren B and Caglar B 2010 *Desalination* **252** 88–96
[56] Malarvizhi R and Ho Y S 2010 *Desalination* **264** 97–101

Résumé

L'objectif essentiel de ce travail de thèse était la synthèse de solides poreux de type AlPO et SAPO dans deux milieux différents. 1- L'utilisation des liquides ioniques en tant que structurants et solvants à la fois, a permis la formations de différentes phases cristallisées, AEL, CHA, AFI et AFO. Certaines de ces phases étaient obtenues avec une légère diminution de la taille des cristaux par rapport à celle trouvée dans des milieux conventionnels. 2-La synthèse en mode hydrothermal, a été entreprise en utilisant différents types de structurants organique, ce qui a permis de voir que plusieurs phases SAPO. Par ailleurs avec l'utilisation du tetraéthylammonium, en tant que structurant un nouveau matériau a été obtenu, il s'agit de l'équivalent structural de la mordénite zéolithique. Enfin, l'application de l'AlPO-34 (CHA), obtenue par la méthode ionothermale et la mordénite obtenue par la méthode hydrothermale, à l'adsorption du cristal violet (CV), a été étudiée, à travers une étude cinétique et thermodynamique. Les modèles cinétiques utilisés ne s'adaptent pas au système MOR/CV, ce qui suggère que la cinétique est régit plutôt par la diffusion intragranulaire. Les isothermes d'adsorption sont de type L de la classification de Giles. Le modèle de Langmuir s'adapte mieux pour le système CHA/CV, tandis que pour le système MOR/CV, c'est le modèle de Freundlich qui est le plus adéquat. Ceci parfaitement cohérent avec les structures des charpentes de la mordénite et la chabazite.

Mots clés :

Synthèse; Aluminophosphates; Silicoaluminophosphates; Milieu ionothermal; Milieu hydrothermal; AEL; CHA; AFI; AFO; Adsorption.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES