



**HAL**  
open science

# Elaboration des nanoparticules d'oxyde de zirconium par voie sol-gel : mise en forme et application pour la synthèse de biodiesel

Sana Labidi

► **To cite this version:**

Sana Labidi. Elaboration des nanoparticules d'oxyde de zirconium par voie sol-gel : mise en forme et application pour la synthèse de biodiesel. Génie chimique. Université Sorbonne Paris Cité, 2015. Français. NNT : 2015USPCD085 . tel-02088363

**HAL Id: tel-02088363**

**<https://theses.hal.science/tel-02088363v1>**

Submitted on 2 Apr 2019

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 13  
INSTITUT GALILEE**

Mention **Sciences de l'Ingénieur**

Option **Génie des Procédés**

Présentée et soutenue publiquement par

**Sana LABIDI**

Pour obtenir le titre de

**Docteur de l'Université Paris 13**

---

**Elaboration des nanoparticules d'oxyde de zirconium par  
voie sol-gel : Mise en forme et application pour la synthèse  
de biodiesel**

---

Directeur de thèse **Andreï KANAEV**

Soutenue le 07/12/2015

Devant le jury composé de :

Christophe COLBEAU- JUSTIN	Directeur de Recherche, Université Paris-Sud - Université Paris-Saclay	Examineur
Matthieu RIVALLIN	MCF, Institut Européen des Membranes,	Examineur
Angelo CHIANESE	Professeur, Université de Rome	Rapporteur
Mohamed Abdelmanef ABDERRABBA	Professeur, Université de Carthage	Rapporteur
Mounir BEN AMAR	MCF, Université Paris 13	Encadrant
Jean-Philippe PASSARELLO	Professeur, Université Paris 13	Encadrant
Andreï KANAEV	Directeur de Recherche CNRS	Directeur de thèse

Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux **CNRS UPR 3407**

*La connaissance s'acquiert par l'expérience,  
tout le reste n'est que de l'information.*

*Albert Einstein*

# Remerciements

*Je tiens à remercier mon directeur de thèse, M. Andreï KANAEV, pour la confiance, les conseils et l'aide qu'il m'a apportés tout au long de la thèse. Je lui remercie aussi pour les échanges scientifiques très enrichissants ainsi que sa gentillesse et sa modestie.*

*Je remercie également mon encadrant, M. Mounir BEN AMAR, qui m'a suivi de près durant les 3 années de thèse. Je lui exprime ma gratitude pour tous les moyens qu'il a déployés dans l'intérêt de notre travail et ses qualités humaines que j'ai beaucoup appréciées. Je tiens à remercier également mon co-encadrant, Jean-Philippe PASSARRELLO pour l'intérêt qu'il a attribué à notre travail. La coopération réalisée entre les équipes NINO et HP-HT a enrichie notablement ce projet de recherche.*

*Il m'est très important de remercier M. Khaled HASSOUNI, directeur du laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux, LSPM-CNRS, de m'avoir accueillie dans son laboratoire et la confiance qu'il m'a accordée.*

*J'exprime ma gratitude pour M. Ovidiu BRINZA, responsable de Microscopie Electronique, pour sa disponibilité et ses conseils précieux. De même, M. Thierry CHEVEAU et Mme Valérie BOCKELE m'ont énormément apportée en matière de diffraction des rayons X. Je leur remercie pour tout l'intérêt qu'ils ont accordé à mon travail.*

*Je n'oublie pas de remercier tous mes collègues de l'équipe NINO, mes camarades doctorants et tous les membres du laboratoire LSPM pour les échanges scientifiques et humains que nous avons pu avoir au cours de ma thèse.*

*Les derniers et non les moindres, je dédie toutes félicitations pour ce travail à mes parents. Je les remercie pour tous les efforts consentis, l'affection et le soutien dont ils ont fait preuve à mon égard. Je remercie également mes sœurs, mon frère et toute personne proche qui n'a pas hésité à m'encourager, me pousser en avant et m'apporter un soutien généreux aux moments difficiles.*

*Ce travail a bénéficié d'un support financier de la part de l'agence ANR (Agence Nationale de la Recherche) et du commissariat CGI (Commissariat à l'Investissement d'Avenir) à travers le Labex SEAM (Science and Engineering for Advanced Materials and devices), ANR 11 086, ANR 11 et IDEX 0502. De même, le réseau français OxymoreIdf a soutenu ce projet.*

# Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	9
<b>Chapitre 1 : Bibliographie</b>	
I. 1. Introduction .....	13
I. 2. Le biodiesel : poids énergétique et synthèse catalytique par estérification des acides gras .....	13
I. 2. 1. Besoins et intérêts de biodiesel : enjeux énergétiques et verrous technologiques et économiques .....	13
I. 2. 2. Estérification et transestérification des acides gras saturés .....	19
A. Mécanismes réactionnels de la catalyse acide .....	22
B. Cinétique des réactions d'estérification et de transestérification .....	27
I. 2. 3. Catalyseurs de la réaction d'estérification : la zircone sulfatée .....	29
I. 3. L'oxyde de zirconium et quelques dérivés : structure et propriétés catalytiques	34
I. 3. 1. L'élément zirconium .....	34
I. 3. 2. L'oxyde de zirconium .....	36
A. Le polymorphisme de $ZrO_2$ .....	36
B. Stabilité de $ZrO_2$ .....	38
C. Méthodes de synthèse .....	39
D. Application de $ZrO_2$ .....	42
I. 3. 3. La zircone fonctionnalisée .....	43
I. 3. 4. La zircone sulfatée : $ZrO_2-SO_4^{2-}$ .....	44
A. Notion de superacidité des solides .....	44
B. Acidité et superacidité de $ZrO_2-SO_4^{2-}$ .....	45
C. Méthodes de préparation de la zircone sulfatée .....	45
D. Structure cristallographique .....	47
E. Modèles de la zircone sulfatée et natures des sites actifs .....	47
F. Activité et désactivation .....	52
I. 4. Procédé Sol-Gel .....	53
I. 4. 1. Sol-Gel : état d'art	53
A. Définition, étymologie et histoire .....	53
B. Mécanismes réactionnels .....	54
C. Paramètres influençant les mécanismes réactionnels .....	56
D. Gélification et structure du gel .....	57
E. Les techniques de dépôt en solution .....	58
F. Avantages et inconvénients .....	58

I. 4. 2. Le processus de nucléation croissance : mécanismes proposés -----	59
A. Modèle classique nucléation croissance (La Mer et Dinegar , 1950) -----	60
B. Modèle de croissance hiérarchique (Chapell, 1990) -----	65
C. Modèle d'agrégation (Soloviev, 2000) -----	66
I. 4. 3. Synthèse des oxydes métalliques par sol-gel : modèle de l'oxyde de titane	69
A. Réacteur sol-gel (Rivallin M., 2003) -----	69
B. Effet de la température et de la dilution sur la croissance des sols : Benmami et al. 2006 -----	72
C. Influence de l'hydrodynamique du mélange sur la taille des particules et structure des clusters : Approche Azouani et al. (Azouani R., 2009) -----	72
D. Applications : emploi de matériaux élaboré à base d'oxo-TiO <sub>2</sub> pour la dépollution -----	74
E. Projection des travaux antécédents sur la synthèse de ZrO <sub>2</sub> par sol-gel -----	77
I. 5. Conclusion -----	78

## **Chapitre 2 : méthodes de caractérisation**

II. 1. Dispositif expérimental de mesure par diffusion de la lumière -----	81
II. 2. 1. Principe de mesure par diffusion de la lumière -----	81
II. 2. 2. Traitement des résultats -----	86
II. 2. 3. Présentation du montage expérimental de mesure par DLS et SLS -----	88
II. 2. Raman -----	91
II. 3. Diffraction des Rayons X (DRX) -----	91
II. 4. Analyse thermogravimétrique-thermodifférentielle (ATG/ATD) -----	91
II. 5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) -----	91
II. 6. Microscopie Electronique à Transmission (MET) -----	92
II. 7. Mesure de surface spécifique (BET)	92
II. 8. Analyse élémentaire par Spectromètre à Emission Optique couplé à Plasma inductive (ICP-OES) -----	92
II. 9. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) -----	93
II. 10. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier à Réflectance Diffuse (DRIFT) -----	93

## **Chapitre 3 : Etude du processus de nucléation-croissance des nanoparticules d'oxyde de zirconium élaborées par sol-gel**

II. 1. Introduction -----	95
III. 2. Réacteur à T micro-mélange -----	96
III. 3. Dispositif expérimental de mesure optique par diffusion de la lumière (DLS et SLS) – sonde monomodale -----	98
III. 4. Le suivi cinétique de nucléation croissance par Diffraction Dynamique de Lumière (DLS) -----	102
III. 4. 1. Monodispersité des nanoparticules de ZOA -----	102
III. 4. 2. Suivi cinétique du processus de nucléation-croissance des nanoparticules de ZOA -----	107
A. Série de mesure à concentration de ZNP constante égale à 0,146mol.L <sup>-1</sup>	107
B. Série de mesure à taux d'hydrolyse H constante égal à 2,5 -----	109

III. 4. 3. Le mécanisme de nucléation – croissance -----	110
III. 4. 4. Comparaison avec d'autres oxydes -----	118
III. 5. Conclusion -----	121

## **Chapitre 4 : Elaboration et caractérisation du catalyseur à base de ZrO<sub>2</sub> sulfaté**

IV. 1. Introduction -----	124
IV. 2. Mise en forme et caractérisation de ZrO <sub>2</sub> -----	124
IV. 2. 1. Synthèse des nanodépôts et des nanoparticules isolées de ZOA -----	125
A. Principe -----	125
B. Traitement de surface du support de dépôt -----	126
C. Dépôt des nanoparticules de ZOA par CCD -----	127
IV. 2. 2. Mise en forme des poudres de ZrO <sub>2</sub> -----	131
A. Précipitation des poudres d'oxo-ZrO <sub>2</sub> -----	131
B. Mûrissement des nanopoudres de ZOA -----	132
C. Effet de taille et de dispersité pour les poudres: synthèse de poudre de ZrO <sub>2</sub> par mélange conventionnel et comparaison avec les poudres élaborées par le réacteur à T-micro-mélangeur -----	132
IV. 2. 3. Traitement thermique des nanodépôts, des nanoparticules isolées et des poudres de ZOA -----	132
IV. 2. 4. Caractérisation des nanoparticules isolées, des nanodépôts et des poudres de ZOA -----	133
A. Dosage des oxo-ZrO <sub>2</sub> des nano-coatings par ICP -----	133
B. Analyse thermogravimétrique des poudres Zr Nano et Zr Micro -----	135
C. Analyse structurale des poudres Zr Nano et Zr Micro par DRX -----	136
D. Analyse structurale par DRX des nanoparticules isolées de ZOA déposées sur l'alumine ultra-poreuse -----	142
IV. 3. Fonctionnalisation des nanodépôts et des poudres de ZOA : imprégnation humide de ZrO <sub>2</sub> par l'acide sulfurique -----	152
IV. 3. 1. Principe de la sulfatation : imprégnation humide -----	152
IV. 3. 2. Sulfatation et mesure de l'épaisseur de nano-coatings sulfatés -----	154
IV. 4. Traitement thermique des nanodépôts et poudres catalytiques de ZrO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -----	156
IV. 5. Caractérisation des catalyseurs -----	157
IV. 5. 1. Analyse élémentaire de la composition chimique des nanodépôts catalytiques de ZrO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SiO <sub>2</sub> par ICP-OES -----	157
IV. 5. 2. Mesure des surfaces spécifiques -BET des poudres de ZrO <sub>2</sub> -----	159
IV. 5. 3. Analyse thermogravimétrique ATG-ATD des poudres Zr-S Nano et Zr-S Micro -----	162
IV. 5. 4. Analyses des structures cristallographiques par DRX des poudres Zr-S Nano et Zr-S Micro -----	164

IV. 5. 5. Observation des poudres sulfatées par Microscopie Electronique à Transmission -----	165
A. Zr-S Nano et Zr-S Micro traitées à 500°C -----	166
B. Zr-S Nano et Zr-S Micro traitées à 650°C -----	168
C. Zr-S Nano à 500, 520 et 650°C sous O <sub>2</sub> -----	171
D. Zr-S Nano à 500°C : effet de l'atmosphère de calcination -----	173
IV. 5. 6. Evolution des groupements fonctionnels des poudres Zr-S Nano en fonction de la température : caractérisation par DRIFT -----	176
IV. 5. 7. Observation des poudres Zr Nano et Zr Micro par Microscopie électronique à balayage -----	181
IV. 6. Coloration des poudres Zr Nano et Zr-S Nano -----	182
IV. 7. Conclusion -----	185

## **Chapitre 5 : Propriétés fonctionnelles – application à la synthèse de biodiesel**

V. 1. Introduction -----	188
V. 2. Le procédé « Oil-Green » pour l'estérification de l'acide palmitique : conception et conditions de synthèse -----	189
V. 2. 1. Le procédé « Oil-Green » : exigences et critères de conception -----	189
V. 2. 2. Les conditions de synthèse de la réaction d'estérification -----	191
V. 3. Réaction modèle : Estérification de l'acide palmitique dans le procédé « Oil-Green » -----	192
V. 3. 1. Réaction d'estérification -----	192
V. 3. 2. Suivi cinétique par mesures d'absorbance par FTIR -----	192
A. Caractérisation des réactifs et des produits de la réaction d'estérification par spectroscopie infrarouge -----	192
B. Conditions d'acquisition des spectres IR -----	193
C. Spectres IR des espèces réactionnels -----	194
D. Calcul des concentrations des espèces chimiques par IR -----	198
V. 3. 3. Lesuivi cinétique de la réaction d'estérification de l'acide palmitique assistée par les nanodépôts catalytiques de ZrO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SiO <sub>2</sub> -----	202
A.Principe de mesure -----	202
B. Détermination de $\alpha$ , l'ordre réactionnel -----	204
C.Détermination de la constante cinétique k (min <sup>-1</sup> ) -----	205
D.Essais témoins – rôle de la zircone dans le catalyseur -----	208
V. 3. 4. Résultats des mesures cinétiques sur les nanodépôts de ZrO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> sur support silicique- recyclage -----	210
A. Détermination de la relation entre la masse de la phase active du nanodépôt avec la constante cinétique de l'essai catalytique correspondant -----	210
B. Résultats cinétiques des nanodépôts traités à différentes températures – Essais de recyclage -----	212



C. Essais de stabilisation des performances catalytiques des nanodépôts de $ZrO_2-SO_4^{2-}/SiO_2$ : estérification à 50°C -----	220
V. 3. 5. Les mesures cinétiques de l'estérification de l'acide palmitique assistée par les poudres Zr-S Nano et Zr-S Micro -----	221
V. 3. 6. Comparaison des performances des nanodépôts de $ZrO_2-SO_4^{2-}/SiO_2$ avec d'autres formes et types de catalyseurs -----	225
A. Comparaison des nanodépôts de $ZrO_2-SO_4^{2-}/SiO_2$ avec les poudres de Zr-S Micro et Zr-S Nano -----	226
B. Comparaison des nanodépôts $ZrO_2-SO_4^{2-}/SiO_2$ avec des nanodépôts sulfatés de $ZrO_2$ cristallisé et $WO_x-ZrO_2/SiO_2$ -----	228
V. 4. Synthèse de biodiesel à partir des acides gras -----	232
V. 4. 1. Introduction -----	232
V. 4. 2. L'acide oléique -----	233
V. 4. 3. Mélange acide palmitique – acide oléique : valorisation des huiles non comestibles -----	233
V. 4. 4. Le tripalmitine : cas des triglycérides et valorisation des déchets gras -----	233
V. 4. 5. Récapitulatif des cinétiques de synthèse de biodiesel -----	235
V. 5. Conclusions -----	236
<b>Conclusions et Perspectives -----</b>	239
<b>Production Scientifique -----</b>	244
<b>Références Bibliographiques -----</b>	246
<b>Annexes -----</b>	262

## Introduction Générale

Actuellement, les besoins en matière d'énergie se basent en majeure partie sur les ressources fossiles tarissables ce qui a mené à l'instabilité des prix de pétrole autour du monde de façon continue. En outre de cette situation économique accablante, les menaces sur l'écologie du globe proviennent en partie de cette problématique. Ce cadre universel a poussé les travaux de développement des sources renouvelables propres. Economiser les ressources, recycler la matière et protéger la nature sont les trois piliers du concept de l'énergie d'aujourd'hui. Le biodiesel issu de la valorisation des déchets gras ou les huiles d'origine végétale non comestibles est une alternative prometteuse d'approvisionnement en énergie.

Dans ce cadre universel, l'idée de notre projet est inscrite. Ce projet avancé par le présent pamphlet met en avance l'élaboration d'un matériau nanostructuré de  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  destiné à la catalyse de la réaction de synthèse de biodiesel par estérification et transestérification des acides gras. Le catalyseur est testé avec des charges grasses différentes en vue de valider ses performances pour la valorisation des déchets gras et des huiles non comestibles.

Un travail d'optimisation des conditions de synthèse du catalyseur est achevé en amont des tests de validation sur les charges différentes. Le catalyseur de  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  se présente sous forme de nanodépôts sur gel silice. L'optimisation vise principalement à déceler la température de calcination pour laquelle les nanodépôts catalytiques dénotent de l'activité catalytique la plus élevée. L'intérêt de l'emploi d'un catalyseur supporté sera conclu à la suite de la comparaison des performances catalytiques entre les nanodépôts et les poudres synthétisés dans les mêmes conditions. L'optimisation de la température de calcination a été réalisée sur un modèle d'acide gras présent en fraction considérable dans les déchets gras et les huiles non comestibles. Le choix est porté sur l'acide palmitique (C14 :0).

Les nanodépôts catalytiques de  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$  sont élaborés par dépôt chimique de colloïdes (CCD) à partir d'une solution colloïdale d'oxo- $\text{ZrO}_2$  synthétisé par sol-gel. Pour parvenir au contrôle de taille et de forme des particules d'oxo- $\text{ZrO}_2$  déposées sur la silice en vue d'améliorer les propriétés catalytiques, le réacteur à T-micromélangeur est utilisé pour

l'élaboration du sol de nanoparticules de  $ZrO_2$ . Le réacteur a été déjà mis en place et les paramètres d'injection ont fait l'objet d'études antérieures (Azouani R., 2009 ; Rivallin M., 2003). Ce réacteur permet d'obtenir des particules monodisperses. Une étude de suivi cinétique du processus de nucléation-croissance s'avère cruciale pour cerner l'évolution de la taille des particules d'oxo- $ZrO_2$  en fonction du temps pour des paramètres de synthèse variés à savoir, la concentration du précurseur de zirconium et le taux d'hydrolyse. Le réacteur à T-micromélangeur offre la possibilité de réaliser ces suivis cinétiques in-situ sans perturbation du milieu réactionnel. Le suivi cinétique de nucléation-croissance constituera par la suite une étude fondamentale qui permettra de comprendre l'évolution des particules d'oxydes de zirconium dans un milieu colloïdale et de les comparer avec le comportement des nanoparticules d'oxo- $TiO_2$  élaboré par le même réacteur. Ce travail permettra d'ajouter d'éléments importants dans la compréhension de la chimie sol-gel.

Pour présenter clairement les résultats et les aboutissements conclus lors de ce projet, cet ouvrage s'articulera suivant 5 parties :

Il est de première importance de réaliser une veille bibliographique sur la chimie de sol-gel et des processus de nucléation-croissance concernant les alcoxydes métalliques, notamment l'oxyde de zirconium. De même, la structure de la zircone sulfatée et les moyens de son élaboration seront présentés pour mieux comprendre les mécanismes réactionnels qui gouvernent ses performances catalytiques. Ces éléments serviront de base pour comprendre la variation des réponses catalytiques de  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  en fonction de la forme (nanodépôts ou poudres) ainsi que les conditions de synthèse (notamment la température de calcination). L'état d'art de la zircone et la zircone sulfatée sera précédé par une sensibilisation sur l'importance de l'emploi de biodiesel dans le cadre économique et écologique actuel. Ceci ne peut que mettre en avance l'intérêt des travaux de ce présent projet.

L'étude de nucléation-croissance des particules d'oxo- $ZrO_2$  font l'objet du troisième chapitre. Le réacteur à T-micromélangeur du procédé sol-gel sera présenté. Les résultats du suivi cinétique seront détaillés et interprétés.

Les conclusions du chapitre précédent permettent de définir les conditions d'élaboration des nanodépôts d'oxo- $ZrO_2$ . Ces nanodépôts seront fonctionnalisés selon l'imprégnation humide par l'acide sulfurique en vue de former les nanodépôts catalytiques de  $ZrO_2-SO_4^{2-}/SiO_2$ . Outre que les nanodépôts catalytiques qui constituent la forme privilégiée du catalyseur, des poudres de  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  sont tout de même élaborées par le réacteur à T-micromélangeur et par

mélange conventionnel pour mettre en valeur l'intérêt de l'emploi des catalyseurs supportés ainsi que l'influence de la monodispersité et la morphologie des particules élaborées respectivement. Les poudres et les nanodépôts sont calcinés à des températures différentes. Les techniques MEB, MET, ATG-ATD, BET, DRX, ICP-OES et DRIFT sont employées pour caractériser convenablement les différentes formes de catalyseurs. Cette étude d'élaboration et de caractérisation des catalyseurs constitue le chapitre 4.

Le chapitre 5 est dédié à la présentation du procédé « Green-Oil » conçu pour la synthèse de biodiesel. Le mode opératoire de suivi cinétique par spectroscopie FTIR y sera inclus. Les résultats de la cinétique d'estérification de l'acide palmitique assistée par les nanodépôts puis les poudres seront avancés et interprétés à la base des caractérisations menées dans le chapitre précédent. Les tests catalytiques seront étendus sur des charges plus complexes et plus proches de la réalité pour valider les performances catalytiques des nanodépôts de  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$ .

# **Chapitre I**

## **Bibliographie**

## **I. 1. Introduction :**

Ce premier chapitre est voué à la présentation des notions fondamentales des axes de la thèse. En premier lieu, nous expliquons les éléments dynamisants qui ont fait que le choix soit porté sur l'élaboration d'un catalyseur nanostructuré de  $ZrO_2-SO_4^{2-}$ . Ces éléments gravitent essentiellement autour des besoins en sources d'énergie renouvelables et vertes qui peuvent résoudre les problèmes économiques et écologiques de l'ère actuelle. Le matériau à élaborer prend place en tant que catalyseur de réaction de synthèse de biodiesel, une des sources alternatives capables de réduire les émissions GHG (Green House Gas) sur le moyen et court terme (annexe I). Nous présentons dans le même volet la réaction d'estérification et de transestérification des acides gras carboxyliques et des triglycérides pour la synthèse de biodiesel. Nous énumérons une panoplie de catalyseurs qui assistent ces deux réactions, y compris la zircone sulfatée.

En second lieu, la maîtrise des propriétés catalytiques de la zircone sulfatée passe par une connaissance ample et solide des différents aspects du matériau : structure électronique et cristallographique, les voies de synthèse et bien évidemment la nature et la structure des sites actifs. De ce fait, la deuxième partie de ce chapitre englobe tous les éléments fondamentaux sur la zircone sulfatée.

Finalement, et étant donné que nous choisissons le procédé sol-gel pour synthétiser l'oxyde de zirconium, il serait de première importance d'avancer l'état d'art sur cette voie de synthèse. Nous énumérons les modèles développés qui ont permis de mieux comprendre la chimie sol-gel. Cette compréhension est pertinente pour maîtriser les paramètres qui contrôlent la synthèse de  $ZrO_2$  et modulent par la suite ces propriétés.

## **I. 2. Synthèse de biodiesel par estérification et transestérification catalytiques des acides gras**

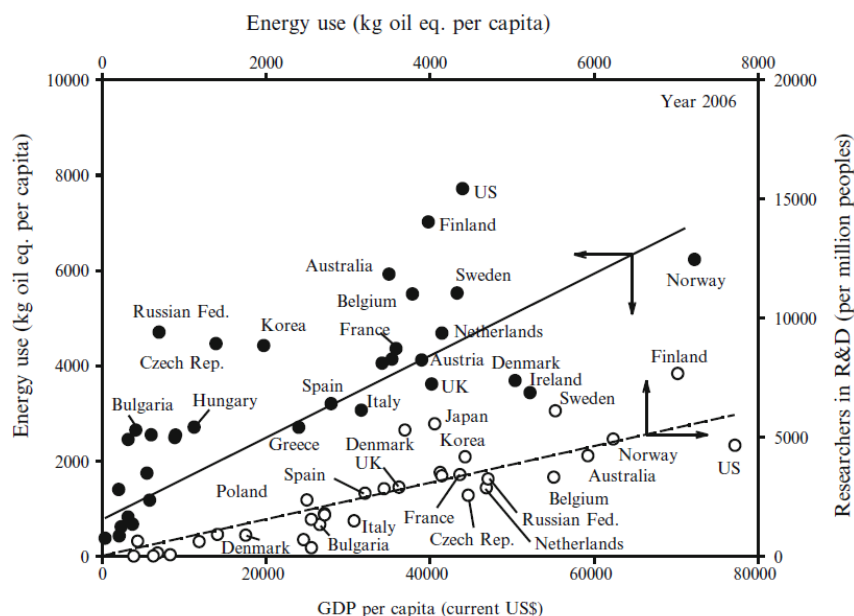
### **I. 2. 1. Besoins et intérêts du biodiesel : enjeux énergétiques et verrous technologiques et économiques, rôle de la catalyse (L. Guzzi et A. Erdöhelyi, 2012)**

Les dernières années sont dénotées par une conscience et pression sociale pour la transition des sources fossiles aux sources renouvelables vertes. L'enjeu énergétique devient un élément dynamisant des activités R&D. Le 5<sup>ème</sup> choc pétrolier a créé une perception profonde à travers les sociétés d'une pénurie réelle dans le futur proche des sources fossiles dont les activités humaines sont fortement dépendantes. En couplant ceci avec la conscience internationale des menaces environnementales (les changements climatiques et la pollution), il devient évident qu'un changement crucial devrait être apporté aux formes d'approvisionnement en énergie (Schlögl R., 2010). C'est une urgence croissante pour parvenir à assurer les futurs besoins

énergétiques de la population mondiale tout en adoptant une voie d’approvisionnement verte vis-à-vis de la planète.

La catalyse vient prendre place au cœur de ce déficit éco-scientifique. Il est impossible d’envisager la production de carburants liquides comme l’essence, le diesel et le kérosène selon la quantité et la qualité imposées par les demandes de la société en se passant de l’utilisation des catalyseurs dans les procédés de l’industrie pétrolière. En outre, la pollution induite par l’utilisation de ces carburants est neutralisée, entre autres, par ces catalyseurs qu’ils soient actifs pour des polluants en phase gaz, liquide ou solide.

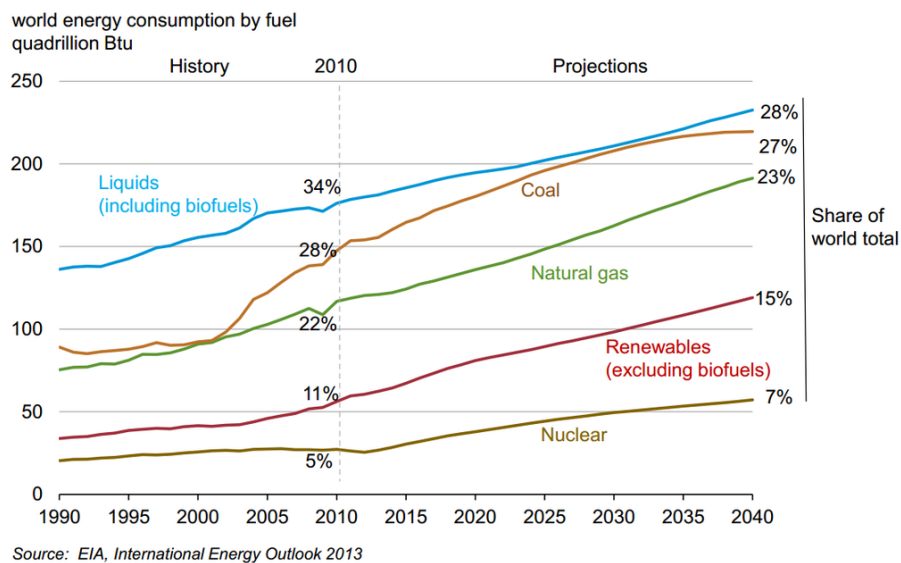
L’énergie est un élément central autour duquel les intérêts et les besoins des sociétés gravitent. Une corrélation évidente est établie entre la consommation énergétique et le produit intérieur brut (PIB) par habitant (Spivey J. J., 2005). Cependant, le marché mondial fait que cette corrélation dévie légèrement et profondément. Ces déviations sont les résultantes de plusieurs facteurs géo-politiques, type des activités industrielles, le niveau de vie et les politiques d’économie d’énergie. La figure I. 1. reproduit cette corrélation et les déviations annotées entre le PIB et les dépenses énergétiques par habitant selon certains pays.



**Figure I. 1.** Dépendance entre le PIB par habitant par pays en 2006 avec l’utilisation d’énergie par habitant d’une part et les activités de recherche d’autre part. Source World Bank et OECD (Organization for Economic Corporation and Development) National Accounts (Guczi L. et Erdöhelyi A., 2012)

Cette figure (fig. I. 1) permet de visualiser l'évolution de la consommation énergétique avec les activités de recherches (quantifiée par le nombre de chercheurs en R&D des activités industrielles). Néanmoins, l'évolution sur le graphe est inverse à celle prévue ; les activités de recherche croissantes devraient correspondre à une diminution de la consommation d'énergie par habitant vu que le développement technologique permettrait d'introduire des procédés et des appareillages à faible consommation d'énergie. Ceci s'explique par la vitesse lente de transfère d'innovation en industrie et son coût de départ.

### Poids des énergies renouvelables et biodiesel



**Figure I. 2.** Chronologie de l'évolution de la consommation d'énergie en quadrillion Btu ( $1,055 \cdot 10^{18}$  J) répartie en pourcentage sur les différentes formes d'approvisionnement

Selon l'agence internationale d'énergie (EIA) (fig. I. 2), les besoins futurs en énergie devraient être assouvis de plus en plus par les sources renouvelables d'énergie telles que le biodiesel, le nucléaire, la biomasse, le solaire, l'hydraulique, l'éolien. Ces formes d'énergies vertes permettent de produire toutes en premier temps de l'électricité puis de la chaleur et de l'énergie mécanique pour certaines en deuxième temps.

### Vecteurs énergétiques

Ces ressources renouvelables acquièrent leur capacité de produire de l'énergie en validant un certain nombre d'exigence :

- ▲ Avoir une densité d'énergie en volume et en masse élevée



- ▲ Etre facilement stockée sans avoir recours à des pressions élevées à température ambiante
- ▲ Etre sûre en transport et avoir des risques limités en distribution
- ▲ Etre facilement adaptable à l'infrastructure actuelle sans recours à des équipements particuliers
- ▲ Etre écologique en production et en consommation

Parmi les diverses formes d'énergies renouvelables, nous apportons un intérêt particulier au biodiesel dont la production peut être catalysée par le matériau que nous développons tout au long de ce projet.

Il existe plusieurs facteurs sociopolitiques qui motivent la production de biodiesel et incitent à soumettre plus de moyens financiers en vue de développer sa technologie et optimiser son coût de production :

- ▲ Développer une société à moindre empreinte carbonique : l'utilisation de biodiesel diminue l'empreinte en carbone dans le secteur de transport. L'analyse du cycle de vie (Life Cycle Assessment) indique que la contribution effective de biodiesel dans la réduction des émissions en CO<sub>2</sub> est neutre et parfois négatives (Cherubini F., 2010) et dépend de la nature de la composition de la source brute (Zinoviev S., 2010). Cependant, l'utilisation de biodiesel diminue l'émission de produits carboniques nocifs en comparaison avec les sources d'énergie traditionnelles.
- ▲ Augmentation de la sécurité énergétique : en vue d'assurer un ressourcement en énergie suffisant pour les demandes de la société, l'économie énergétique et les stratégies géopolitiques visent à limiter la dépendance en ressources fossiles. La possibilité de l'utilisation de biomasse est une perspective pertinente qui permet de réduire son impact nocif sur l'environnement d'une part et une valorisation efficace des ressources inutilisables d'autre part.
- ▲ L'impact sur l'emploi et la promotion des zones rurales : les avantages d'une agriculture locale avec préservation des terrains, la création de quartiers où l'énergie est produite par une exploitation plus efficace de la biomasse par une intégration dans la production d'énergie et des matières premières pour l'industrie chimique ; toutes ces occasions sont saisissantes pour l'entretien de l'emploi et l'amélioration de la qualité de vie rurale.

Il existe des aspects nécessaires à prendre en considération pour pouvoir choisir la voie privilégiée de conversion de biomasse et la composition recommandée du biodiesel :

- ▲ Les critères commerciaux et la compatibilité avec les diesels actuels : plusieurs paramètres importants sont à noter pour l'utilisation commerciale depuis les propriétés spécifiques (viscosité, point d'éclair et d'écoulement, contenu en eau et en sédiments, résidu carbonique et en cendres, domaine de température de distillation, densité, pouvoir calorifique, teneur en C-H et C-O) jusqu'aux propriétés du diesel (l'indice de cétane ou d'octane, points d'ébullition et de solidification, propriétés lubrifiantes, propriétés fumantes, etc). Plusieurs biodiesels proposés ne répondent pas à ces exigences.
- ▲ La densité énergétique et les émissions en CO<sub>2</sub> par kilomètre : les hydrocarbures possèdent une densité énergétique supérieure à celles des composés oxygénés, ainsi l'utilisation de moteurs à combustion permet de réduire le kilomètre par litre de 30% (pour le carburant E85 qui est un mélange constitué d'un biocarburant, d'éthanol et d'essence) , ce qui est en opposition à l'optique de diminution des émissions en CO<sub>2</sub> par kilomètre. De ce point de vue, les engins diesel permettent de réduire les émissions en CO<sub>2</sub> par kilomètre de 30% en comparaison aux engins à gasoil. Ceci est l'une des motivations qui poussent l'Europe par exemple d'adopter l'engin diesel pour plus de 60% des nouveaux véhicules. Cependant, les travaux de recherches demeurent limités concernant le biodiesel seconde-génération (annexe I).
- ▲ L'intégration avec les productions chimiques : la production de biodiesel permet aux bio-raffineries d'être des industries flexibles qui répondent à d'autres demandes sur le marché. Par exemple, l'une des raisons de l'essor de l'industrie de bioéthanol en Brésil est la possibilité que possèdent ces implants de changer leur production depuis biodiesel vers le sucre. Ceci permettra d'être plus proche de l'évolution du marché et donc minimiser les risques.
- ▲ C-efficacité : un C-efficacité élevé indique une faible émission en CO<sub>2</sub> lors du processus de production de biodiesel. Cet indice inclut les émissions directes par le processus (par exemple, au cours de la fermentation, 2 molécules d'éthanol et de CO<sub>2</sub> sont formées à partir d'une unité de glucose) et les émissions indirectes,

### **Intérêt du biodiesel par rapport aux autres formes de biomasse :**

Selon le document présenté en annexe I, le biodiesel est l'une des formes d'énergie renouvelables qui permet de réduire les émissions GHG (Green House Gas) en moyen (30

ans) et long terme (100 ans). En outre, le bioéthanol de seconde génération et les déchets gras bruts permettent d'avoir des résultats plus pertinents indépendamment des horizons chronologiques. La production de biodiesel depuis les huiles végétales permet d'accéder à un biodiesel de 1<sup>ère</sup> génération alors que la valorisation des déchets gras permet de formuler un biodiesel de 2<sup>nde</sup> génération (voir annexe I)

### **Importance de la catalyse dans les besoins énergétique**

La catalyse joue un rôle crucial dans l'évolution du défi des énergies renouvelables et des méthodes alternatives dans la production d'énergie. Ce domaine développement et de recherche a donné un nouvel élan dans le volet de catalyse concernant la production de biodiesel, les électrodes de technologie avancée conçues pour différentes application (depuis les cellules photovoltaïques nouvelle génération jusqu'aux piles à combustible), la production d'H<sub>2</sub> renouvelable et les cellules solaires. Cependant, ces travaux devraient être confrontés aux contextes économique, social et écologique mondiaux pour pouvoir les adapter aux attentes et aux exigences imposées.

La catalyse joue plusieurs rôles en vue d'atteindre cet objectif (Liu J., 2008 ; Su D. S., 2010 ; Rolison D. R., 2009 ; Garcia-Martinez J., 2010 ; Centi G., 2009) :

- ▲ Elle permet d'améliorer l'efficacité des procédés chimiques et énergétique, d'où diminuer leur charge en puissances (kW)
- ▲ Elle offre à plusieurs industries la possibilité de produire de nouveaux matériaux économiques en matière d'énergie (les mousses d'isolation thermique, matériaux innovants pour la réduction de la consommation de carburant pour véhicules), l'allègement des matériaux substituant l'acier (aéronautique, navire,...), des revêtements nanostructurés qui augmentent l'aérodynamique des engins (réduction des frictions, ...)
- ▲ Plusieurs avancées dans le contrôle de la nanostructure et la réactivité des catalyseurs sont souvent à l'origine des récents développements des matériaux appliqués directement en énergie tels que les électrodes des piles à combustibles, les cellules photovoltaïques de nouvelle génération, les batteries Li-ion et les super-condensateurs, les matériaux innovants pour récupérer l'énergie électrique depuis les déchets vapeurs à faibles températures, ...

Les matériaux développés sont critiques dans l'économie d'énergie pour accéder à une meilleure efficacité énergétique des procédés industriels et une meilleure efficacité en

transportation. Les prochaines nouvelles générations de technologies propres et efficaces devraient émerger depuis les nouveaux matériaux qui ont eu le jour par l'émergence de la nanoscience et la nanotechnologie. Les avancées réalisées au cours des dernières années en nanotechnologie ont permis de passer de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle par le scale-up, et ceci ne peut que booster la mise en place de nouveaux matériaux avec des propriétés optimisées qui épousent parfaitement les exigences des nouvelles sources renouvelables (Gates B. C., 2008 ; Li Y., 2010). Néanmoins, une limite est soulignée dans les activités R&D. Cette limite est due au privilège accordé à la synthèse de matériaux innovants nanométriques sans pour autant pouvoir bien comprendre ses caractéristiques et les fonctions qu'il pourrait accomplir. La catalyse vise à comprendre les phénomènes qui ont lieu à la surface du matériau en se basant sur la maîtrise de leurs structures. Cette compréhension permettra par la suite de développer le matériau dans le sens d'augmenter sa performance catalytique, d'où l'efficacité énergétique (Centi G., 2009).

### **I. 2. 2. Estérification et transestérification des acides gras saturés**

En effet, la production d'esters dépend du type de catalyseur, le rapport acide gras/alcool, température de réaction, la durée de la réaction et les impuretés du corps gras à transformer (Helwani Z., 2009 ; Lee D.-W., 2009 ; Meher L., 2006). La compréhension du mécanisme réactionnel des réactions d'estérification et de transestérification est une étape clé permettant de sélectionner et de concevoir un catalyseur efficace.

Actuellement, la commercialisation du biodiesel se base sur la catalyse homogène. Le coût de sa production demeure exaspérant ; de 1,5 à 3 fois plus élevé que celui des dérivées pétrolières (Di Serio M., 2008 ; Canakci M., 2008). Deux facteurs contribuent à la croissance du coût de la production du biodiesel : le coût de la matière première et le coût du procédé. Dans le cas où la matière première est une huile végétale vierge, 70-95% du coût total de synthèse de biodiesel revient au coût d'acquisition de matières premières (Dorado M. P., 2006 ; Haas M. J., 2006). Par contre, l'utilisation de déchets gras (de friture, d'engins mécanique, ...) et d'huiles non-comestibles réduit ce coût de 2 à 3 fois (Di Serio M., 2008 ; M. P., 2006 ; Haas M. J., 2006 ; Zhang Y., 2003). Le coût supplémentaire de purification du biodiesel des formes décomposées du catalyseur augmente le coût total de production de biodiesel. Les échos reçus depuis les procédés industriels montrent que la catalyse hétérogène est capable de remédier à l'augmentation du prix de production de biodiesel pour diverses raisons.

**Tableau I. 1. Comparaison entre la catalyse homogène, hétérogène et enzymatique dans la production de biodiesel**

Type de catalyse	Avantages	Inconvénients	Références
Homogène	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Conditions opératoires simples</li> <li>- Catalyseurs basique plus performants cinétiquement : taux de conversion le plus élevé en temps de réaction plus court en comparaison avec les catalyseurs acides : la vitesse de réaction de transestérification est 4000 fois plus élevée que celle avec les catalyseurs acides</li> <li>- Les méthoxydes basiques sont plus efficaces que les hydroxydes</li> <li>- Les catalyseurs acides peuvent être utilisés pour l'estérification et la transestérification simultanément</li> <li>- Les acides sont plus adéquats pour les huiles de basse qualité et sont insensibles aux acides gras saturés et à l'eau.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Les coûts de séparation post-opératoires</li> <li>- Saponification, formation d'émulsion (problème de diffusion des réactifs)</li> <li>- La réutilisation du catalyseur est impossible</li> <li>- Limitation aux réacteurs de type batch</li> <li>- Les catalyseurs basiques sont sensibles aux acides gras saturés ainsi qu'à l'eau</li> <li>- Coût de production élevé en comparaison avec la catalyse hétérogène</li> <li>- Les catalyseurs acides sont corrosifs et sont caractérisés par des cinétiques faibles</li> <li>- Les catalyseurs acides requièrent des ratios molaire méthanol/huile plus élevés et des températures plus importantes</li> <li>- Les catalyseurs acides devraient être concentrés pour accéder à des taux de conversion plus élevés d'où des masses de déchets plus importantes</li> </ul>	<p>Helwani Z., 2009 ;</p> <p>Leung D. Y. C., 2006 ;</p> <p>Lotero E., 2005 ;</p> <p>Lu H., 2009;</p> <p>Chhetri A. B., 2008</p>
Enzymatique	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Très sélective</li> <li>- Les acides gras saturés long sont convertis en biodiesel</li> <li>- Température de réaction faible, insensible à l'eau</li> <li>- Séparation aisée de produits</li> <li>- Ecologique</li> <li>- Taux de conversion plus élevés que ceux atteints avec les catalyseurs basiques</li> <li>- Flexibilité d'implantation en tant que catalyse homogène ou hétérogène</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Coût élevé d'enzymes</li> <li>- Les enzymes sont inhibées en présence de méthanol et nécessite de solvants compatibles comme milieu de réaction</li> </ul>	<p>Bajaj A., 2010;</p> <p>Leung D. Y. C., 2006 ;</p> <p>Helwani Z., 2009 ;</p> <p>Ranganathan S. V., (2008)</p>
Hétérogène	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ecologique, non corrosive, recyclable avec des problèmes limités de récupération des catalyseurs</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Des taux de conversion actuellement modérés par rapport aux taux atteints par les catalyseurs</li> </ul>	<p>Helwani Z., 2009 ;</p> <p>Lee D.-W.,</p>

	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Séparation aisée des produits, sélectivité élevée et cycle de vie long (en fonction du type du catalyseur)</li> <li>- Les catalyseurs acides sont aussi valables pour l'estérification, que la transestérification, voire simultanées</li> <li>- Insensible aux acides gras saturés et l'eau</li> <li>- Coût faible par rapport aux enzymes</li> <li>- Ils sont utilisables dans des réacteurs continus à lits fixes</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>basiques homogènes fortement activés</li> <li>- Transfert de masse limité du à la présence de 3 phases (liquide, couche limite et solide) et nécessite une énergie d'agitation efficace</li> <li>- Les catalyseurs basiques nécessitent des charges à faibles acides gras saturés et des conditions anhydres, un prétraitement est prescrit pour les charges fortement grasses</li> <li>- Un rapport molaire élevé alcool/acide gras, une température et une pression relativement élevés sont requis pour augmenter les taux de conversion</li> <li>- Les catalyseurs acides : faible densité de sites actifs, microporosité réduite et coût de préparation élevé en comparaison avec les catalyseurs basiques</li> </ul>	<p>2009 ;</p> <p>Lotero E., 2005 ;</p> <p>Goering C. E., 1982 ;</p> <p>Marchetti J. M., 2007 ;</p> <p>Fukuda H., 2001 ;</p> <p>Berchmans H. J., 2008</p>
--	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Le tableau I. 1. compare entre les avantages et les limites des différents types de catalyse. Pour l'industrie, la catalyse hétérogène semble être la forme la plus adéquate de point de vue génie de procédé et coût total de production. Actuellement, et pour des raisons économiques, énergétiques et écologiques détaillées dans le paragraphe I. 2. 1., l'industrie de biodiesel apporte plus d'intérêt à la catalyse hétérogène. Nous nous intéressons donc dans ce manuscrit à la catalyse hétérogène par l'élaboration d'un matériau nanostructuré ayant des propriétés acides pour catalyser l'estérification et la transestérification des acides gras.

La production de biodiesel se fait sur des charges différentes qui indiquent selon des réactions de transestérification ou d'estérification : les acides gras simples sont transformés en esters selon une réaction d'estérification alors que les triglycérides subissent une réaction de transestérification pour se convertir en esters, considérés comme biodiesel. Ces entités chimiques se trouvent dans des huiles virges (huile de tournesol, huile de colza, huile de lin, huile de soja, ...), dans les déchets gras (déchets de fritures, lubrifiants d'engins, ...) et les huiles non-comestibles. Les déchets gras ont des compositions très variées qui dépendent de

la provenance et sont constitués principalement par des triglycérides (tripalmitine, trioléine, triglycéride mixte, ...). Les huiles non comestibles les plus répandues sont *Jatropha Curcas*, *Palanga*, *Pongamia* et *Sea Mango*. Ces plantes sont intéressantes vu qu'elles permettent de réduire le coût de matières premières par rapport aux huiles vierges et de valoriser aussi ces plantations. Dans un cadre éthique, l'utilisation d'espèces non-comestibles est loin d'être une exploitation des sources de nourriture pour l'humanité notamment avec les problèmes de famines dans la moitié sude de l'hémisphère. Le tableau I. 2. détaille la composition des huiles vierges et des huiles non comestibles en acides carboxyliques.

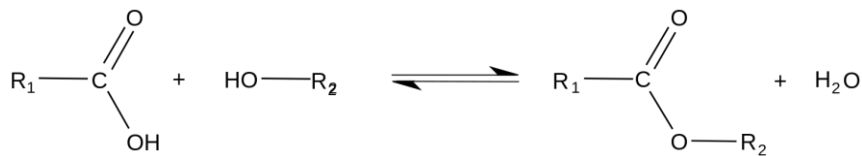
**Tableau I. 2.** *Composition de certaines huiles végétales en principaux acides carboxyliques (Abebe K., 2011)*

Acide	Formule chimique	Huile de soja	<i>Jatropha Curcas</i>	<i>Pongamia</i>	Huile de palme	<i>Sea Mango</i>
Laurique	12 :0	-	-	-	0,1	-
Myristique	14 :0	-	0-0,1	-	1	-
Palmitique	14 :0	11	14,1-15,3	11,65	42,8	30,3
Palmitoléique	16 :0	-	0-1,3	-	-	-
Stéarique	18 :0	4	3,7-9,8	7,5	4,5	3,8
Oléique	18 :1	23	34,3-45,8	51,59	40,5	48,1
Linoléique	18 :2	54	29,0-44,2	16,64	10,1	17,8
Linoléinique	18 :3	8	0-0,3	-	0.2	30,3
Arachidique	20 :0	-	0-0,3	-	-	-
Behénique	20 :1	-	0-0,2	-	-	-

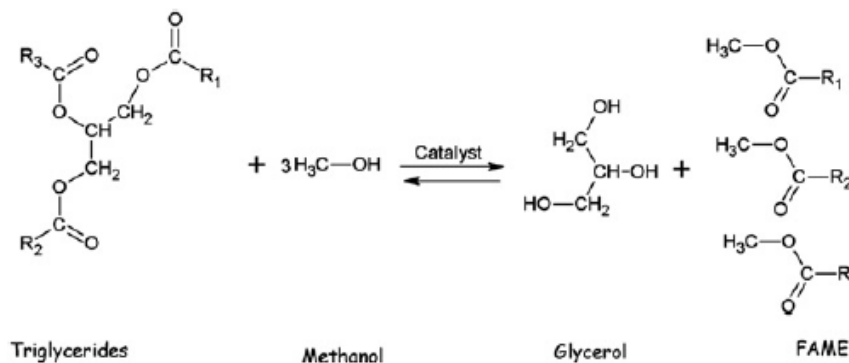
### A. Mécanismes réactionnels

La réaction d'estérification, illustrée par la figure I. 3. est une réaction entre un acide carboxylique et un alcool pour former l'ester et l'eau. Quant à la réaction de transestérification (fig. I. 4.), l'acide est remplacé par un ester ou un triglycéride (3 esters liés) généralement qui réagit avec l'alcool pour former aussi l'ester et l'eau. Les spécifications des deux réactions sont les mêmes. Elles sont réversibles (rétro-estérification ou hydrolyse), lentes et limitées par la réaction inverse. Elles sont aussi quasiment athermiques (pas de dégagement

ni d'absorbance de chaleur) d'où, une variation de la température n'affecte pas l'état d'équilibre (Loi expérimentale de van 't Hoff). Néanmoins, le chauffage des réactifs accélère la cinétique de la réaction et permet d'atteindre plus rapidement l'état d'équilibre.



**Figure I. 3.** Schéma de l'équation de la réaction d'estérification



**Figure I. 4.** Schéma de l'équation de la réaction de transestérification d'un triglycéride avec le méthanol

Les mécanismes réactionnels des réactions d'estérification ou de transestérification pour la catalyse hétérogène et homogène sont les mêmes (acide et basique). Le concept des propriétés nucléophiles et électrophiles du groupement carbonyle de l'acide (pareil pour le triglycéride) et de l'alcool permet de comprendre le mécanisme de la réaction d'estérification et de transestérification (pour le triglycéride).

Pour la catalyse acide, le mécanisme d'estérification ou de transestérification se déroule en 4 étapes :

1. La protonation de l'acide carboxylique : A cause de la polarisation créée par l'atome d'oxygène lié à l'atome de carbone, ce dernier devient électrophile. Par la présence de proton du catalyseur, le pouvoir électrophile du carbone augmente ce qui permet de former un carbocation après la protonation de l'oxygène du groupement carbonyle (formation de carbocation stabilisé par mésomérie) ou bien l'oxygène du groupement hydroxyle (formation de acyloxonium qui ne possède pas de formes conjuguées pour le stabiliser par mésomérie)
2. L'attaque nucléophile de l'alcool sur le l'acide : c'est l'attaque du groupement hydroxyle de l'alcool sur le carbocation du groupement carbonyle de l'acide



carboxylique, précédemment formé. Il en découle la formation d'un intermédiaire où l'oxygène de l'alcool lié au carbone de l'acide est déficitaire en électrons. Cette configuration de l'oxygène est métastable et permet de passer à l'étape suivante.

3. Le transfert du proton de l'oxygène de l'alcool chargé positivement sur l'un des deux groupements hydroxyles de l'acide ou le groupement hydroxyle du triglycéride. Il s'agit d'une réaction acide-base interne ou prototropie.
4. Le départ de la molécule d'eau qui est l'étape cinétiquement limitante.
5. La déprotonation du groupement carbonyle de l'ester pour conserver le catalyseur acide.

Pour la catalyse basique, le mécanisme réactionnel est globalement le même à l'exception de la protonation lié au caractère acide du catalyseur. Donc, le carbone est moins électrophile dans le cas de la catalyse basique. Il est attaqué par le groupement hydroxyle du catalyseur qui sera restitué après la désorption de la molécule d'eau.

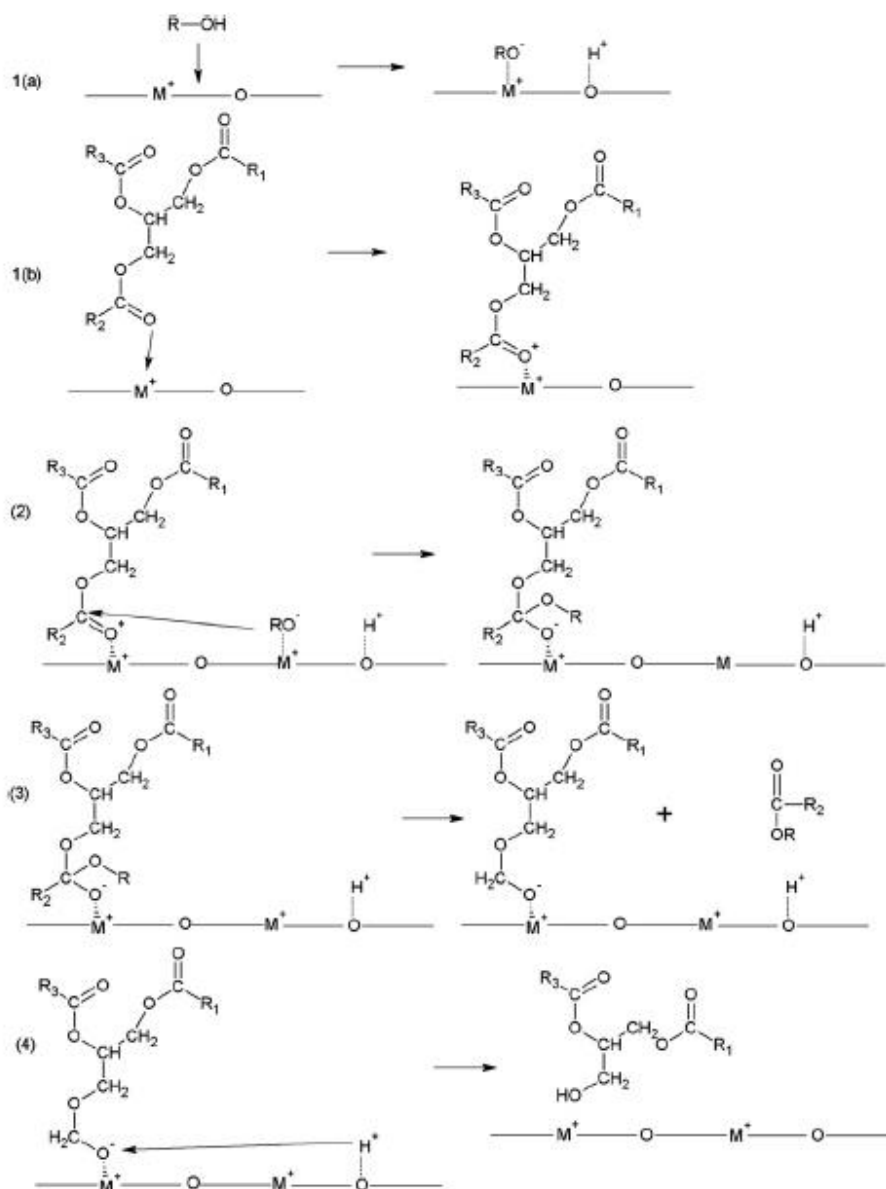
Les mécanismes avancés ci-dessus concernent à priori la catalyse homogène où le catalyseur se trouve dans la même phase. Concernant la catalyse hétérogène solide, les deux étapes d'adsorption des réactifs et de désorption des produits sont à rajouter au début et à la fin. Dans ce projet, nous nous fixons l'élaboration d'un matériau nanostructuré à base de zircone sulfatée. Ce matériau dont la structure, les propriétés ainsi que les sites catalytiques seront présentés dans la partie suivante de ce chapitre, possède un caractère acide. Par la suite, nous nous intéressons à la catalyse acide hétérogène. Les mécanismes détaillés par la suite ne concernent que la catalyse acide hétérogène.

Dans la catalyse acide hétérogène, l'acide ou le triglycéride est adsorbé à la surface du catalyseur par protonation du carbone du groupement carbonyle qui sera attaqué par l'alcool en phase liquide par la suite (Kulkarni M. G., 2006). Selon la littérature, le mécanisme n'est pas encore clairement décelé (Suwannakarn K., 2007). Néanmoins, deux types de sites acides sur le catalyseur sont mis en évidence: des sites acides de Lewis et des sites acides de Brønsted. Pour avancer un mécanisme expliquant la réaction d'estérification ou de transestérification, deux hypothèses sont proposées : un mécanisme mono-site (Eley-Rideal, ER) ou un mécanisme à sites doubles (modèle de Langmuir-Hinshelwood, LH) (Suwannakarn K., 2007 ; Shamshuddin S. Z. M., 2007 ; Dossin T. F., 2006). La différence entre les deux modèles réside dans le nombre de réactifs adsorbés à la surface du catalyseur quand la réaction d'estérification ou de transestérification se déclenche.

Pour le mécanisme ER, le groupement carboxyle est adsorbé au site actif du catalyseur et protoné. Par la suite, l'alcool en phase liquide l'attaque via le groupement hydroxyle. Quant au mécanisme LH, les deux réactifs acide ou triglycéride d'un côté et alcool de l'autre côté sont simultanément adsorbés à la surface du catalyseur. La réaction se déroule ainsi entre ces deux espèces adsorbées.

De plus, le mécanisme de la réaction dépend du type de l'alcool selon Suwannkam et al. (Suwannkam K., 2007). Plus la chaîne carbonée de l'alcool est longue, plus le mécanisme LH est probable. Etant donné que la littérature cite plutôt des exemples de réactions de synthèse de biodiesel avec des alcools de courte chaîne carbonée (méthanol, éthanol et butanol), le mécanisme ER est le plus probable pour la réaction d'estérification ou de transestérification.

Le mécanisme ER se base sur les sites acides de Lewis et Brønsted comme présenté par la figure I. 5. (Di Serio M., 2008). Il a lieu en 3 étapes. La première étape est la physisorption et chimisorption du triglycéride et de l'acide sur le site du catalyseur. L'atome d'oxygène du groupement carbonyle (de l'acide ou du triglycéride) qui est un site nucléophile interagit avec le site catalytique électrophile. La forme intermédiaire qui en découle crée un site électrophile sur le carbone du groupement carbonyle. La deuxième étape est l'attaque du carbone électrophile précédemment décrit par l'alcool selon une substitution nucléophile pour former par la suite l'intermédiaire tétrahédrique précédemment décrit. La dernière étape est la terminaison de la substitution nucléophile par clivage de l'intermédiaire tétrahédrique en formant l'ester d'une part et le diglycéride ou l'eau d'autre part qui se désorbent de la surface du catalyseur. Les sites acides de Lewis forts retiennent fortement les produits de la substitution ce qui ne facilite pas leur désorption et par la suite ralentit la cinétique réactionnel. Ce mécanisme tripartite se répète de la même façon pour toutes les molécules du tri, di et monoglycéride. Pour les catalyseurs basiques solides, le mécanisme se produit de la même façon sur les sites basique de Lewis et de Brønsted selon les 3 étapes décrites pour la catalyse solide acide. Néanmoins, ce modèle mono-site manque de justification comment les sites catalytique inhibe l'absorption de l'alcool et favorise celle du triglycéride ou de l'acide gras



**Figure I. 5.** Le mécanisme Eley-Rideal (ER) avec les sites acides de Brønsted (a) et de Lewis (b) du catalyseur solide acide (Di Serio M., 2008 ; Kulkarni M. G., 2006)

Le modèle LH pour la transestérification d'acétate d'éthyle avec le méthanol assistée par le catalyseur basique MgO a été discuté par Dossin et al (Dossin T. F., 2006). Le mécanisme réactionnel se déroule selon 4 étapes comme le mécanisme (ER).

Le mécanisme des réactions d'estérification et de transestérification simultanées sur les sites acides de Lewis des catalyseurs acide solide a été interprété selon le mécanisme ER par Kulkarni et al. (Kulkarni M. G., 2006). Pour l'estérification, elle a lieu par adsorption de l'acide au site catalytique puis réagit avec l'alcool qui se situe en phase liquide. L'ester et l'eau se désorbent comme les produits de la réaction alors que pour la transestérification, l'acide est remplacé par le triglycéride. Le diglycéride et l'ester sont désorbés comme les produits de

la réaction. Cette procédure se reproduit avec la transestérification du diglycéride et du monoglycéride avec l'alcool. L'estérification et la transestérification simultanées ont été menées sur les sites acides et basiques de Lewis de  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  (Yan S., 2009). L'estérification a lieu sur les sites acides de Lewis alors que la transestérification se produit sur les sites basiques de Lewis.

### **B. Cinétiques de la réaction d'estérification et de transestérification :**

La transestérification et l'estérification sont des réactions progressives qui se déroulent selon des étapes qui s'enchainent. Leur cinétique en catalyse homogène est bien plus étudiée que les cinétiques en catalyse hétérogène. Comme est le cas pour plusieurs réactions chimiques, la cinétique de la réaction d'estérification ou de transestérification est fonction des conditions de la réaction. L'estérification et la transestérification sont des réactions réversibles et un excès de méthanol est requis pour déplacer l'équilibre réactionnel dans le sens de production d'esters. Pour la catalyse hétérogène, la vitesse de la réaction est affectée par la diffusion interne et externe, l'adsorption et la désorption, la réaction de surface et l'homogénéité du mélange réactionnel (Rudzinski W., 1997). La concentration des sites catalytiques à la surface du catalyseur détermine la cinétique réactionnelle. En raison de la présence de 3 phases (liquide-liquide couche limitante-solide) en catalyse hétérogène, le transfert de masse limite la cinétique. Les mécanismes ER et LH peuvent être considérés pour étudier les cinétiques réactionnelles. La cinétique de la réaction de transestérification d'acétate d'éthyle avec le méthanol en utilisant le catalyseur basique solide  $\text{MgO}$  a été étudiée selon le mécanisme ER et validée par les résultats expérimentaux (Dossin T. F., 2006). La transestérification d'huile de noix de coco dans le méthanol a été réalisée avec le catalyseur solide  $\text{K}_3\text{PO}_4$  selon différentes conditions expérimentales et pour laquelle le modèle LH a été adapté (Rahayu S. S., 2009). Hsieh et al (Hsieh L.-S., 2010) ont étudié la cinétique selon le mécanisme LH pour la production de biodiesel par transestérification d'huile de soja dans le méthanol catalysée par le matériau shell-core  $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaCO}_3$ . Le modèle a été simulé avec de données expérimentales ; une bonne corrélation a été établie.

Trois étapes sont à considérer pour étudier la vitesse de la réaction : l'adsorption, la réaction de surface et la désorption. Une cinétique d'ordre pseudo-un selon le modèle ER pour les réactions de transestérification en catalyse hétérogène est démontrée comme suit (Dossin T. F., 2006 ; Yan S., 2008) :

### 1. L'adsorption :

Si nous supposons que seul le triglycéride ou l'acide gras est adsorbé à la surface du catalyseur :



Avec G est le corps gras (triglycéride ou acide), S est le site catalytique et GS est le corps gras adsorbé à la surface du catalyseur.

$$[N_G] = \gamma_G C_G [N_0] \quad (I.2)$$

Où  $[N_G]$  est la concentration du corps gras à la surface,  $\gamma_G$  est son coefficient d'adsorption,  $C_G$  est la concentration du gras et  $[N_0]$  est la fraction des sites catalytiques libres.

### 2. La réaction de surface :

Le corps gras adsorbé réagit avec l'alcool en phase liquide selon l'équation suivante :



Où A est l'alcool, L est le diglycéride ou le monoglycéride adsorbé dans le cas de transestérification et est l'eau adsorbée dans le cas d'estérification. E est l'ester formé. La vitesse de la réaction s'écrit comme suit :

$$r_a = k_1 [N_G] C_A - k_{-1} [N_L] C_E \quad (I.4)$$

### 3. La désorption :

C'est la désorption du di, mono glycéride ou de l'eau :



$$[NL] = \gamma_L C_L [N_0] \quad (I.6)$$

Selon les équations (I. 2) et (I. 6), l'équation (I. 4) s'écrit comme suit :

$$r_a = k_1 \gamma_G C_G C_A [N_0] - k_{-1} \gamma_L C_L [N_0] C_E \quad (I.7)$$

La vitesse de la réaction peut être exprimée en termes de sites catalytiques. Les sites catalytiques totaux sont équivalents à :

$$[N_s] = [N_0] + [N_G] + [N_L] \quad (I.8)$$

$$[N_0] = \frac{[N_s]}{1 + \gamma_G C_G + \gamma_L C_L} \quad (I.9)$$

$$r_a = k_1 \gamma_G C_A C_G \frac{[N_s]}{1 + \gamma_G C_G + \gamma_L C_L} - k_{-1} \gamma_L C_L C_E \frac{[N_s]}{1 + \gamma_G C_G + \gamma_L C_L} \quad (I.10)$$

Le même processus d'adsorption, de réaction de surface puis de désorption se reproduit identiquement avec le diglycéride et le monoglycéride pour convertir toutes les fonctions d'acides carboxyliques du triglycéride en esters. L'ordre réactionnel pour la catalyse hétérogène acide est estimé supérieur ou égal à 1 (Hsieh L.-S., 2010).

### **I. 2. 3. Catalyseurs acides solides pour la réaction d'estérification et de transestérification :**

Actuellement, les catalyseurs solides acides sont les matériaux les plus employés dans l'industrie pétrochimiques spécialement les réactions Friedel-Craft. Ces catalyseurs se basent sur l'acidité des sites acides de Lewis et de Brønsted, la densité et l'acidité de ces deux sites et enfin la morphologie du support. Ces facteurs ajustent l'activité et la sélectivité des catalyseurs solides acides. D'ailleurs, certaines réactions organiques requièrent la présence exclusive des sites acides de Brønsted, de Lewis ou des deux à des proportions bien définies. Les deux sites acides de Brønsted et de Lewis sont étroitement associés par la teneur d'eau présente à la surface du catalyseur (Hattori H., 2001 ; Hattori H., 2004). La taille des pores du support pour les catalyseurs supportés est importante pour ajuster la sélectivité du catalyseur vu que les molécules des réactions de synthèse de biodiesel sont de tailles importantes généralement. La silice, l'alumine et le mélange silice-alumine sont les supports les plus suggérés pour développer les catalyseurs solides supportés (Clark J. H., 2002 ; Wilson K., 2000).

Les catalyseurs solides acides sont intéressants pour diverses raisons telles que :

- Tolérance vis-à-vis de l'eau et des acides gras saturés dans la transestérification des triglycérides
- La non-compétition entre les réactions d'estérification et de transestérification qui se déroulent simultanément à la surface du catalyseur
- L'absence de production de savon qui augmente la viscosité du milieu plus que l'implique la production de glycérine (avantage par rapport à la catalyse hétérogène basique)

Cependant, la catalyse hétérogène acide est caractérisée par des cinétiques relativement lentes et des réactions parallèles secondaires aux réactions d'estérification ou de transestérification. Le caractère hydrophobe de la surface du catalyseur permet de privilégier l'adsorption des réactifs gras (acides carboxyliques, triglycérides et dérivés) et éviter par la suite la désactivation du catalyseur par l'adsorption des produits secondaires polaires comme l'eau et le glycérol.

Les catalyseurs acides solides sont de nombreux à être étudiés et se classent comme suit :

- Les zéolithes acides : ce sont des alumino-silicates formés par les anions tétraédriques  $\text{AlO}_4^{5-}$  et  $\text{SiO}_4^{4-}$  interconnectés par les atomes d'oxygène et ayant comme formule générale  $\text{M}_x/n[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y].z\text{H}_2\text{O}$ , avec M un cation externe à la structure pour assurer l'électro-neutralité de la structure (Jacobs P. A., 1977). L'emploi des zéolithes est répandu dans l'industrie des catalyseurs grâce à leur coût faible, leur non-toxicité pour l'environnement ainsi que la surface spécifique générée assez importante. Les propriétés de ce type de catalyseur peuvent être ajustées en fonction de différents paramètres tels que la structure, le ratio Si/Al, la taille des pores ainsi que leur densité. Plusieurs auteurs ont étudié les performances catalytiques des zéolithes dans l'estérification et la transestérification (Kiss A. A., 2006 ; Sasidharan M., 2004 ; Shu Q., 2007). Cependant, le majeure problème des zéolithes en tant que catalyseur est la taille réduite des pores qui limite la diffusion des réactifs vers et depuis les sites catalytiques (Bekkum H. V., 2007 ; Lotero E., 2005). Comme illustré par le tableau I. 3., les vitesses de réactions relatives aux essais assistés par des zéolithes sont relativement faibles. Ces vitesses correspondent à des temps de réaction prolongés pour atteindre des taux de conversion de 80% à des températures de réactions inférieures ou égales à 100°C. Cette observation pourrait être expliquée par la taille des pores des zéolithes réduites par rapport à la taille des triglycérides ce qui crée une limitation de diffusion pour l'adsorption des réactifs à la surface du catalyseur (Bekkum H. V., 2007). Vu le poids moléculaire faibles des acides gras par rapport aux triglycérides, les zéolithes se voient plus efficaces aux réactions d'estérifications qu'aux réactions de transestérification. Le développement de zéolithes mésoporeuses est une étape clé pour favoriser la diffusion des réactifs vers et depuis les sites actifs ce qui augmente l'efficacité des zéolithes dans les réactions de transestérification (Kageyama K., 1998 ; Zhang Z. C., 2004)

- Les hétéropolyacides (HPA) : ce sont des complexes d'acide de Brønsted formés par des hétéropoly-anions ayant un oxyde de métal octaédrique comme unité de base. Les réactifs de type Keggin sont les premiers à être employés pour la formulation des catalyseurs de type HPA. Les formules générales des HPA sont les suivantes :  $H_{8-x}X^xM_{12}^{VI}O_{40}$  et  $H_{8-x+n}X^xM_{12-n}^{VI}V_n^VO_{40}$  où  $X^x=Si^{IV}, Ge^{IV}, P^V, As^V$  et  $M=Mo^{VI}, W^{VI}$ . Cette classe de catalyseur dénote d'une stabilité thermique importante à des températures de réactions élevées ainsi que de propriétés mécaniques intéressantes. L'activité catalytique des HPA dépend fortement de leur structure ainsi que leur voie de synthèse (Kozhevnikov I. V., 1996). Les catalyseurs HPA possèdent une acidité plus forte que celle de HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et HClO<sub>4</sub>. Leurs propriétés physico-chimiques peuvent être modulées selon la structure et la composition des hétéropoly-anions, le taux d'hydratation, le type du support ainsi que le prétraitement thermique. De même, le type des réactifs ainsi que l'alcool affectent les performances catalytiques des HPA (Kozhevnikov I. V., 2003 ; Timofeeva M. N., 2003). Ce type de catalyseur acide peut être employé en catalyse homogène ou hétérogène. Ils sont considérés écologiques et économiquement faisables pour les divers avantages qu'ils présentent tels que : acidité de Brønsted élevée, une super-acidité, mobilité du proton élevée, ergonomie d'ajout et de récupération en milieu de synthèse, réutilisation et réactions parasites peu fréquentes. Les inconvénients des HPA massifs sont la surface spécifique réduite, la porosité faible et la difficulté de récupération (Chai F., 2007). Les HPA solides sont plus performants que les zéolithes en tant que catalyseurs de réaction d'estérification et de transestérification. Cependant, la majorité des catalyseurs HPA sont solubles dans les solvants organiques polaires comme le méthanol et l'éthanol. Les milieux hydratés tels que les alcools mènent à la décroissance de l'activité catalytique par l'hydrolyse des éléments du complexe de HPA.
- Les oxydes fonctionnalisés : les oxydes mixtes à base de ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> et SnO<sub>2</sub> sont susceptibles d'être des oxydes fonctionnalisés stables avec une surface spécifique importante. Ils sont répertoriés par la suite comme des catalyseurs solides acides potentiels des réactions d'estérification et de transestérification. La fonctionnalisation se réalise généralement par un traitement de surface avec des acides inorganiques tels que l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique en vue de renforcer le caractère acide des oxydes dans certains cas,



voire devenir un super-acide (la superacidité est détaillée plus tard dans le paragraphe de la zircone sulfatée). Les superacides peuvent être élaborés par l'incorporation d'anions sulfatés au réseau d'oxyde tels que  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  et  $TiO_2-SO_4^{2-}$  (Yamaguchi T., 1990) qui acquièrent une performance catalytique accrue vis-à-vis des réactions d'estérifications et de transestérifications des charges grasses de basse qualité (Hattori H., 2004). La performance catalytique des oxydes fonctionnalisés suivants : le  $TiO_2-ZrO_2$  (TiZ), la zircone sulfatée (SZ), le  $W-ZrO_2$  (WZ),  $K-ZrO_2$  (KZ) et le  $SiO_2-ZrO_2$  (SiZ), a été évaluée dans un réacteur continu à lit fixe pour la transestérification d'huile de soja dans le méthanol à 250°C (Furuta S., 2006). TiZ, WZ, et SiZ étaient caractérisés par des taux de conversion élevés (>80%) pour une opération continue de 100 h alors que KZ s'est avéré instable après le relargage du potassium dans les premières heures de l'opération. Lors du recyclage de certains de ces oxydes, le WZ est susceptibles d'être régénéré par calcination alors qu'il n'est pas le cas pour SZ selon certains auteurs. Les entités sulfatées de SZ sont relarguées dans le milieu réactionnel d'estérification ou de transestérification à cause de l'interaction élevée entre l'alcool et l'eau d'une part et  $SO_4^{2-}$  d'autre part ce qui réduit le cycle de vie de SZ lors des recyclages. Le catalyseur SZ déposé sur une silice mésoporeuse a été évalué lors de l'estérification et de transestérification (Chen X. -R., 2007 ; Jacobson K., 2008) et il a été démontré que l'activité catalytique est nettement plus élevée que celle de SZ non supportée. La zircone sulfatée supportée par la silice mésoporeuse a permis d'acquérir une bonne tolérance envers l'eau ainsi qu'une stabilité améliorée lors des recyclages. La désactivation du catalyseur SZ est du principalement au relargage des sulfates ainsi que la formation de coke, ce qui réduit son cycle de vie et ses performances lors des recyclages. L'oxyde d'étain sulfoné  $SnO_2-SO_3H$  (Sulfonated Tin Oxide, STO) est un matériau connu pour sa surface acide forte comparée à la zircone sulfonée et sont performants dans les réacteurs à lits fluidisés pour la production de biodiesel (Lam L. K., 2009).

Les oxydes fonctionnalisés sont capables d'offrir plusieurs avantages dans la conception des réacteurs à lit fixe grâce à leur stabilité thermiques à hautes températures, la possibilité d'élaboration de solides super-acides (ces avantages sont moins probables avec les zéolithes et les HPA) la morphologie simple, une activité catalytique élevée et universelle insensible au type de réaction (estérification ou transestérification), une tolérance à l'eau plus importante

ainsi qu'une tolérance vis-à-vis de la qualité de la charge grasse (des déchets gras avec des acides gras saturés élevés sont aussi tolérables dans les réactions d'estérification et de transestérification). Cependant, des méthodes plus performantes d'élaboration de ces oxydes devraient être mises au point pour stabiliser les sites actifs des oxydes sulfatés et éviter leur relargage au milieu de synthèse.

C'est sous cette catégorie de catalyseurs solides acides que le matériau développé lors de cette thèse est inscrit. La zircone sulfatée est l'un des oxydes fonctionnalisés développés pour assister les réactions de synthèse de biodiesel par estérification et de transestérification des acides gras et des triglycérides. Dans la suite de ce paragraphe, nous détaillons la structure de la zircone sulfatée et nous présentons ses sites catalytiques de Lewis et de Brønsted. L'étude de la zircone pure précèdera celle de la zircone sulfatée pour mieux comprendre les facteurs qui confèrent à la zircone sulfatée le caractère acide, voire super-acide.

Le tableau I. 3. suivant présente un résumé de quelques travaux sur les 3 types de catalyseurs solides acides. Quelques résultats concernent les taux de conversion et les températures de synthèse pour mieux apprécier les différences en terme de performance pour ces 3 catégories de catalyseurs solides acides.

**Tableau I. 3.** Les performances catalytiques de différents types de zéolithes, HPA et oxydes fonctionnels pour la synthèse de biodiesel

Catalyseur	Type de réaction & T (°C)	Corps gras à convertir	Taux de conversion (%) & temps de réaction (h)	référence
H-ZSM-5 (zéolithes)	E (130)	Acide dodécanoïque avec le méthanol	< 4 (120 min)	Kiss A. A., 2006
H-BETA (zéolithes)	TE (60)	Huile de soja dans le méthanol	< 36 (4h)	Shu Q., 2007
HY (zéolithes)	E et TE (476)	Déchets gras de friture	< 26 (22 min)	Brito A., 2007 ; Kiss A. A., 2006
HFAU (zéolithes)	E (60)	Acide oléique de l'huile de soja dans le méthanol, acides gras saturés de l'huile de friture dans le méthanol	< 75 (60 min)	Chung K. -H., 2008 ; Chung K. -H., 2009

$H_3PW_{12}O_{40}/\text{Carbone}$	E (100)	Acide propanoïque dans le butanol	< 70 (9h)	Furuta S., 2006
$H_4PNbW_{11}O_{40}/WO_3-Nb_2O_5$	TE (100)	Trioléine dans l'éthanol	< 50 (8h)	Garcia C. M., 2008
$Ag_{0,5}H_{2,5}PW_{12}O_{40}$	TE (50)	Huile de roulotte dans le méthanol	< 80 (3h)	Furuta S., 2006
$H_3PW_{12}O_{40}/ZrO_2$	TE & E (200)	Huile de colza dans le méthanol	< 90 (10h)	Shamshuddin S. Z. M., 2007
$TiO_2-ZrO_2$ (TZ)	TE (250), E (200)	Huile de soja dans le méthanol (TE), acide n-octanoïque dans le méthanol (E)	>80 (100h, TE) ; 100% (20h, E) – lit fixe	Mbaraka K. I., 2003
$W-ZrO_2$ (WZ)	TE (200)	Tricapryline dans le méthanol	< 26 (2h)	Mo X., 2008
$ZrO_2-SO_4^{2-}$ (SZ)	TE (200)	Huile de grains de palme brut dans le méthanol	< 90,3 (1h)	Jothiramalingam R., 2009
$ZrO_2-SO_4^{2-}$ (SZ)	E (68)	Acide palmitique dans le méthanol	< 35 (6h)	Kiss A. A., 2006
$ZrO_2-SO_4^{2-}$ (SZ)	TE, E et TE-E (75)	Tricapryline dans l'éthanol (TE), acide oléique dans l'éthanol (E)	< 22 (4h) (E), < 5 (10h) (TE)	López A. E., 2007

TE : Transestérification, E : Estérification

### I. 3. L'oxyde de zirconium : structure et propriétés catalytiques

#### I. 3. 1. L'élément zirconium

Zirconium dérive du mot allemand « zircon »,  $ZrSiO_4$ , le nom du minerai où il a été découvert pour la première fois sous forme d'oxyde par Martin Heinrich Klaproth en 1789. Mais ce n'est qu'en 1824 que Jöns Jacob Berzelius l'a isolé sous forme de métal à Stockholm, en Suède (David R. Lide, 2009). Le mot « zircon », le minerai source de zirconium, a été créé par le géologue et minéralogiste Abraham Gottlob Werner en 1783. La formation du mot allemand reste obscure et pourrait venir de l'arabe de *zarkûn*, lequel découlerait du persan *zargûn* signifiant « couleur de l'or ». Ce minerai se présente quelquefois sous forme d'une pierre précieuse, l'hyacinthe. Il est généralement associé au titane et à l'hafnium.

▲ Abondance dans la nature et production sur le marché

Comparativement au cuivre, Il est trois fois plus abondant dans la croûte terrestre, dont il compose 0,0165 % jusqu'à une profondeur de 16 km (Bihouix P. et De Guillebon B., 2010). Il est présent principalement sous forme de zircon et de zircone appelé aussi zirconia ou dioxyde de zirconium  $ZrO_2$

Les réserves sont estimées à 56 millions de tonnes et sont partagées en raison de deux tiers en Australie et l'Afrique du Sud. Les États-Unis, le Brésil, l'Inde et l'Ukraine ont aussi des réserves significatives. La production mondiale de zircon est d'environ 1,25 million de tonnes par an auquel la Chine contribue par un pourcentage élevé (Bihouix P. et De Guillebon B., 2010).

Le zirconium est un métal de transition du groupe 4 et de la période 5 de la classification périodique des éléments chimiques de Mendeleïev. Sa configuration électronique est  $[Kr] 5s^2 4d^2$  ; il possède donc 4 électrons de valence et donc un état d'oxydation +IV.

▲ Aspect

Le zirconium est un métal dur de couleur argentée brillante.

▲ Propriétés physiques

À pression atmosphérique ambiante, le zirconium peut exister sous deux variétés allotropiques :

- en dessous de  $863^\circ\text{C}$ , il est de structure hexagonale compacte (variété  $\alpha$ ) ;
- au-dessus de  $863^\circ\text{C}$ , sa structure est cubique centrée (zirconium  $\beta$ ).

Quelques propriétés physiques sont regroupées dans le tableau I. 4. ci-dessous.

*Tableau I. 4. Quelques propriétés physiques du zirconium*

Rayon atomique	<b>0,160 nm</b>
Rayon ionique	0,080 nm
Masse volumique (à $20^\circ\text{C}$ )	$6490 \text{ kg.m}^{-3}$
Température critique de supraconductivité	0,61 K
Résistance à la traction (à l'état recuit)	350-390 MPa

### ▲ Propriétés chimiques

Le métal est extrêmement résistant à l'oxydation du fait de la formation d'un film d'oxyde,  $ZrO_2$ , en présence d'humidité et qui est stable. Cet oxyde n'est pas affecté par les acides (à l'exception de l'acide fluorhydrique) ou les bases. Du fait de sa résistance à la corrosion le zirconium est très utilisé dans l'industrie chimique comme agent anticorrosif. De même, en raison de ses excellentes propriétés aux températures élevées, et couplées à sa faible absorption des neutrons, il est utilisé dans la construction des réacteurs nucléaires. Le zirconium est utilisé comme élément d'alliage et ceux-ci acquièrent des caractéristiques mécaniques améliorées.

### I. 3. 2. L'oxyde de Zirconium

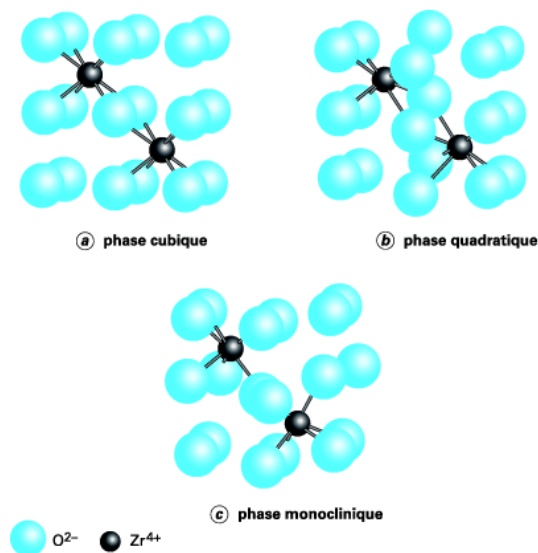
$ZrO_2$ , le dioxyde de zirconium, ou bien aussi la zircone, se voit le seul oxyde stable dérivé du métal Zr- $\alpha$ . C'est un composé inorganique considérée comme une céramique technique d'aspect opaque ou aussi transparente sous sa forme cristalline cubique utilisée pour imiter le diamant.

#### A. Le polymorphisme de $ZrO_2$

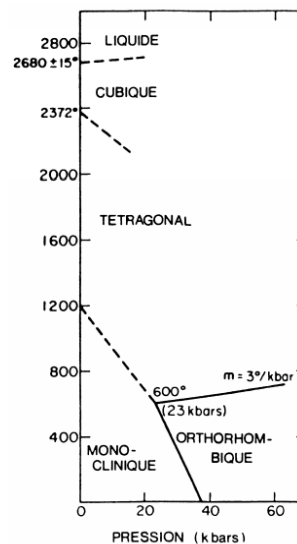
A pression atmosphérique, la zircone existe sous 3 formes allotropiques présentées comme suit :

- ▲ La zircone  $\alpha$  : c'est la phase monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/c$ , stable de la température ambiante jusqu'à  $1170^\circ C$ ,
- ▲ La zircone  $\beta$  : c'est la phase quadratique de groupe d'espace  $P4_2/nmc$ , stable de  $1170^\circ C$  à  $2370^\circ C$  et enfin
- ▲ La zircone  $\gamma$  : c'est la phase cubique de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  qui est stable au-delà de  $2370^\circ C$  jusqu'à sa température de fusion qui est de  $2680^\circ C$ .

Ces trois structures sont représentées schématiquement dans la figure I. 6.



**Figure I. 6.** Représentation de l'environnement l'ion zirconium pour les phases cubique, quadratique et monoclinique de la zircone (Béranger G., 2008)

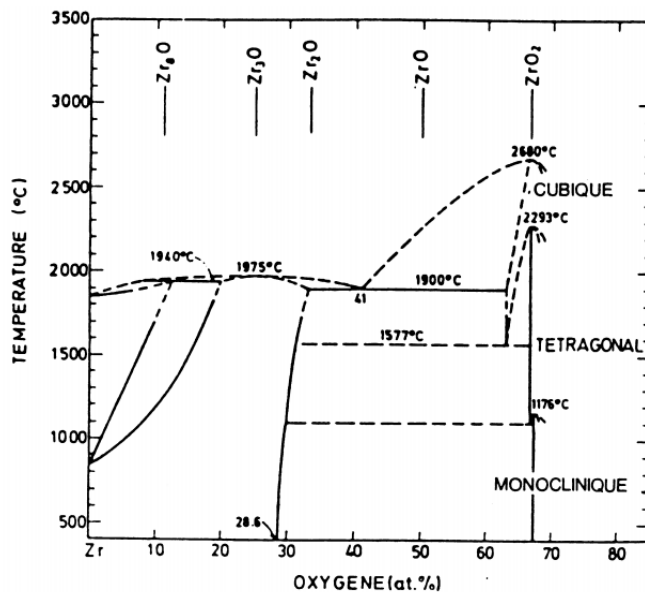


**Figure I. 7.** Diagramme de pression – température de l'oxyde de zirconium (Deydier P., 1988)

Il convient de noter que d'autres variétés cristallines existent à des pressions plus importantes comme les phases orthorhombique ou hexagonale qui figure sur le diagramme pression – température de la zircone de la figure I. 7. mais qui ne seront pas détaillées ici (Guinebretière R., 2002 ; Ohtaka O., 1994 ; Fadda G., 2003). La phase cubique est de structure fluorine et présente un ion  $Zr^{4+}$  en coordinence 8 (*i.e.* au centre d'un cube dont chaque sommet est un anion oxygène). La structure de la variété quadratique dérive de la structure fluorine et est obtenue par une distorsion du réseau selon l'axe c. Le cation  $Zr^{4+}$  est toujours en coordinence 8, mais le cube anionique est déformé. Enfin la structure de la variété monoclinique dérive également de la structure fluorine, mais cette fois le cation  $Zr^{4+}$  est en coordinence 7. Les changements de phases sont différents dans chacun des deux cas. La transition cubique  $\rightarrow$  quadratique est displacive avec un déplacement des atomes d'oxygène le long de l'axe c (Kisi E. H., 1998). La transition quadratique  $\rightarrow$  monoclinique est dite martensitique avec une augmentation importante du volume de la maille cristalline (~5%). Cette originalité a été exploitée il y a quelques années pour le renforcement mécanique des matériaux (Garvie R. C., 1975), mais elle constitue un inconvénient majeur quant à l'utilisation de la zircone pure dans des applications à haute température (Bachelet R., 2006).

Le diagramme de phase zirconium-oxygène de la figure I. 8. révèle l'existence de plusieurs solutions solides de l'oxygène dans le zirconium. Cette solubilité est maximale pour 29 %

atomique de O par rapport à Zr, soit 7% massique. La présence d'oxygène élève à la fois la température de fusion et la température de transformation du dioxyde de zirconium.



*Figure I. 8. Diagramme de phase Zirconium – Oxygène (Deydier P., 1988)*

### B. Stabilité des matériaux nanométriques de ZrO<sub>2</sub>

La phase monoclinique est la phase la plus stable aux conditions normales de pression et de températures (fig. I. 15). Les corps minces présentent une opportunité pour la stabilisation à température ambiante des phases qui y sont originellement métastables. Les dimensions nanométriques de la matière est à l'origine des phénomènes quantiques qui aboutissent à de nouvelles propriétés du matériau différentes de celles du massif. D'ailleurs, le rapport surface : volume est très élevé pour les nanocristaux ce qui influe remarquablement sur les propriétés liées à leur structure. D'où, les effets de surface et d'interface sont prépondérants pour les nanomatériaux.

La transformation structurale de la phase tétragonale à la phase monoclinique est à l'origine de différents mécanismes de durcissement comme microfissuration à l'extrémité des fissures, contraintes dues aux transformations phasiques, contraintes de compression aux couches superficielles de matériau, interaction entre la fissure et les particules de zircone (Fillit R., 1987). Ces phénomènes induits par transformations phasiques diffèrent entre le massif et le nanométrique et influent considérablement sur les autres propriétés. Lors de ce projet, nous mettons en œuvre des nanopoudres et des nanodépôts. Les différences des propriétés catalytiques de ces deux variétés à base de zircone seront mises en exergues.

### C. Méthodes de synthèse :

La majorité des études concernant la zircone et ses applications focalise le contrôle de la taille des particules vu qu'il existe une forte corrélation entre la taille des particules et les propriétés du matériau qu'elles le constituent. Ce point sera souligné au paragraphe I. 2. de ce chapitre. Ainsi, plusieurs voies de synthèse de  $ZrO_2$  sont répertoriées et différents paramètres sont investigués pour étudier leurs influences sur la morphologie ainsi que la structure de la zircone. Le tableau I. 5. résume un certain nombre de travaux diversifiés sur la synthèse de l'oxyde de zirconium ainsi que la taille des particules obtenues. En se référant à ce tableau, les nanocristallites de  $ZrO_2$  peuvent être élaborés avec une dispersion de taille réduite (ex : Andrieux M., 2012 ; Wang J. A., 2001) ou large (ex : Behbahani A., 2012 ; Wu J. C-S., 2000). La température de calcination a un impact primordial sur la taille des mailles d'où la taille des nanocristallites. La dispersion de la taille des nanoparticules du matériau est un élément clé pour mettre en exergue les propriétés requises vu que la polydispersité est à l'origine de l'effet écran. Cet effet a pour conséquence d'atténuer la performance du matériau qu'elle que soit la propriété requise si les particules étaient monodisperses.

Ce paragraphe est une étude comparative entre les différentes méthodes de synthèse de  $ZrO_2$  en associant à chaque voie la taille des particules élaborées.

Globalement, les variétés des voies de synthèse de  $ZrO_2$  peuvent être classées comme suit :

- ▲ La méthode sol-gel est efficace pour la préparation de nanoparticules sphériques
- ▲ La précipitation des précurseurs en solution demeure une technique courante vue sa simplicité, sa sécurité et son coût réduit. Néanmoins, la précipitation aqueuse conventionnelle souvent aboutit à la formation de particules microcristallines avec des formes irrégulières et une large dispersion de taille. Ces problèmes peuvent être succombés par la précipitation à émulsion inversée dont le domaine de développement s'élargit de plus en plus (Tai C. Y., 2001).
- ▲ La méthode MOCVD (Metallo-Organic-Chemical-Vapor-Deposition) est connue pour être adéquate pour le dépôt de film mince homogène et uniforme sur des substrats, mais des températures assez élevées sont requises pour la décomposition du précurseur de zirconium (entre 600 et 900°C) (Bernard O., 2007)
- ▲ La synthèse hydrothermale est reportée à être une voie chimique douce avec plusieurs avantages dues à la température de cristallisation faible permettant directement la production de poudres nanocristallines sans étape de chauffage supplémentaire. Le



degré de précipitation élevé réduit la teneur en ions métalliques dans les effluents des produits ce qui est en concordance avec la réglementation environnementale. Cependant, les applications industrielles restent limitées à cause des difficultés du contrôle des réactions chimiques lors de la synthèse pour éviter la formation des agglomérats (Piticescu R., 2005).

**Tableau I. 5.** Comparaison des différentes tailles de particules de  $ZrO_2$  élaborées avec différentes voies de synthèse

Procédé de synthèse	Taille des particules formées	Quelques spécifications sur le procédé	Référence
Synthèse hydrothermale	de 15 à 30 nm	Les nanoparticules de $ZrO_2$ sont obtenues par un traitement alcalin de la zircone commerciale suivi par une calcination à 150°C. Le produit obtenu est un mélange de phases cubique, tétragonale et monoclinique.	Behbahani A., 2012
Sol-gel	de 3,0 à 9,9 nm (phase tétragonale du cristallite)	n-butoxyde de zirconium est dissout dans l'éthanol. $ZrO_2$ est calciné à 400°C.	Soo M. T., 2012
MOCVD	La taille du cristallite est égale à $6\pm 1$ (tétragonale pure) et $24\pm 2$ nm (mélange de phases)	L'influence de la pression partielle en $O_2$ a été investiguée sur la dureté et la taille de la maille tétragonale de la zircone (application en optique).	Andrieux M., 2012
Sol-gel	La taille de l'agrégat $\approx 100$ nm	Formation de zircone superparamagnétique en déposant $ZrO_2$ sur les particules de $SiO_2/Fe_3O_4$	Chang C-F., 2008
Sol-gel	Des particules sphériques d'un diamètre de 5-10 nm	$ZrO_2$ était utilisé pour former des membranes d'ultrafiltration exemptes de fissures.	Wu J. C-S., 2000
Sol-gel	La taille des cristallites est comprise entre 7,99	Les poudres de $ZrO_2$ sont élaborées par sol-gel classique en utilisant l'acide acétique	Huang W., 2011

	et 26,48 nm (HRTEM). Ces mesures sont conclues à partir de la taille des agglomérats qui les composent (de 89 à 285 nm)	comme agent chélatant.	
Précipitation	La taille des particules est de 1,7 nm (quasi amorphe) et 16 nm (tétraгонаle à 400°C)	Les échantillons de ZrO <sub>2</sub> sont préparés par précipitation de ZrOCl <sub>2</sub> en utilisant l'ammoniaque	Wang J. A., 2001
Sol-gel	De 10 à 11,9 nm (tétraгонаle à 400°C)	ZrO <sub>2</sub> est synthétisé à partir de n-butoxyde de zirconium, éthanol et solution d'ammoniaque (catalyseur d'hydrolyse)	Wang J. A., 2001
Complexation polymérique (sol-gel polymérique)	Les cristallites cubiques font une taille de 15 à 20 nm. Les nanoparticules sont semi-sphériques.	ZrO <sub>2</sub> est synthétisé en dissolvant Zr(acac) <sub>4</sub> et l'acide citrique dans l'eau déionisée. L'éthylène glycol y est rajouté en différentes quantités.	Davar F., 2014
Co-électrodéposition (approche une seule étape)	La taille des nanoparticules est de 42 nm.	Les nanoparticules de zircone décorent les nanofilms de graphène hybride pour des utilisations comme détecteur.	Gong J., 2012
Précipitation (*)	Les cristallites ont une taille de 13 nm (monoclinique) et 19 nm (tétraгонаle) à 500°C.	Une solution aqueuse de ZrOCl <sub>2</sub> a été ajoutée à une solution aqueuse de NH <sub>3</sub> . Le précipité solide est calciné à différentes températures.	Stoia M., 2013
Décomposition thermique des précurseurs carboxylates de zirconium	La taille des cristallites variant entre 9 et 13 nm en fonction de la phase du cristallite et le précurseur utilisé	Le précipité de Zr(OH) <sub>4</sub> obtenu par la méthode (*) est dissout dans l'acide nitrique concentré. Par la suite, un alcool est ajouté.	
Sol-gel	La taille des particules variant entre 13,4 et 27,7	Zr(acac) <sub>2</sub> et l'acide citrique sont dissouts dans l'eau déionisée. Une quantité	Davar F., 2013

	nm selon la structure cristallographique et la composition.	appropriée d'éthylène glycol est rajoutée pour former un sol.	
--	-------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------	--

Nombreuses sont les méthodes de synthèse de  $ZrO_2$  et il reste encore d'autres qui ne sont pas énumérées dans ce paragraphe. En résumé, le choix de la méthode de synthèse devient de plus en plus sensible. D'ailleurs, durant les dernières années, il est largement reconnu que l'utilisation de matériaux avec une pureté et structure nanocristalline bien contrôlées est fortement exigée pour l'obtention de céramique de haute qualité. De plus, avec l'émergence du domaine de nano-médecine et nano-biologie, l'intérêt aux nanoparticules d'oxydes de zirconium n'excédant pas 30 nm de taille avec une géométrie bien définie et un haut degré de cristallinité est en accroissement continu. Ceci a pour but de démontrer que plus la méthode de synthèse offre davantage des degrés de liberté pour moduler la géométrie, la taille et la cristallinité des nanoparticules de  $ZrO_2$  plus elle sera performante et efficace.

#### **D. Application de $ZrO_2$**

L'oxyde de zirconium, qu'il soit pur ou fonctionnalisé, est un matériau à plusieurs utilisations. Les études menées sur cette céramique assez traditionnelle visent à mettre en valeur certaines de ses propriétés assez diversifiées selon la voie de synthèse et en modulant les paramètres expérimentaux. La zircone est bien connue dans divers secteurs industriels tels que :

- ▲ les détecteurs de gaz (Korotcenkov G., 2009),
- ▲ les piles à combustibles à base d'oxydes solides (Badwal S. P. S., 2003; Sbuarao E. C., 1984),
- ▲ les guides d'ondes grâce à son indice de réfraction élevé, gap-bande optique large, faible dissipation des ondes optiques et diffraction dans le domaine de l'infrarouge (Liu W-C., 2002). Le  $ZrO_2$  est utile pour réaliser des miroirs à haute réflectivité, des gyrolasers ainsi que des filtres à larges bandes d'interférences (IBM Research Division, 1988)
- ▲ les matériaux biologiques (Fan R., 2008 ; Wang Y. Q., 2009),
- ▲ les revêtements fonctionnels (Baron Y. S., 2008; Li H., 2003; Tamar Y., 2008),
- ▲ les catalyseurs ou supports de catalyseurs (Panpranot J., 2005 ; Wang J. A., 2001),
- ▲ les filtres en céramique et les barrières thermiques (Mazzoni A. D., 2004 ; Ravichandran K. S., 1999 ; Viazzi C., 2006).

- ▲ Les membranes d'ultrafiltration, la zircone est utilisée en filtration aqueuse avec une durabilité alcaline plus élevée que l'alumine et la silice (Yazawa T., 1991). De plus, les membranes en zircone tolèrent la stérilisation par vapeur et le lavage par des solutions caustiques (Burggraaf A. J., 1991). Les membranes poreuses à base de  $ZrO_2$  sont constituées de particules sphériques ce qui permet d'augmenter le flux de perméation. Les études montraient que le flux d'eau potable à travers la membrane de  $ZrO_2$  est 5-10 fois plus élevé que celui obtenu à travers la membrane en  $Al_2O_3$  ayant la même porosité que  $ZrO_2$ . (Cot L., 1988)

Il est indispensable de bien comprendre le phénomène de nucléation croissance en vue de mieux maîtriser les propriétés physiques, chimiques et mécaniques associées à ces applications industrielles vu que pour chaque morphologie et granulométrie une propriété thermique, mécanique, optique ou catalytique est associée. Par exemple, dans l'étude des limites entre les phases, Il a été démontré que la dimension fractale influe sur le taux de réactions catalytiques hétérogènes (Piticescu R., 2005). Ce point a été détaillé plutôt dans ce chapitre et sera l'axe de recherche de ce projet. Les résultats seront présentés plus tard par le chapitre 3.

### **I. 3. 3. La zircone fonctionnalisée**

Pour être adaptée à une application donnée, l'oxyde de zirconium est utilisé soit pur ou « fonctionnalisé ». Autrement,  $ZrO_2$  peut être modifié pour mettre en valeur une propriété structurale, électronique ou texturale permettant d'attribuer un caractère (acide, basique, oxydant,...) requis pour l'application choisie. Dans le paragraphe précédant où nous avons énuméré quelques applications pour ce matériau,  $ZrO_2$  était employé sous les deux formes : pur et fonctionnalisé.

Par exemple, Chang et al. (Chang C.-F., 2008) ont élaboré un core-shell de zircone superparamagnétique formé d'un cœur en magnétique en  $Fe_3O_4$  enveloppé par une couche de  $SiO_2$  décorée par des particules de  $ZrO_2$  de 100 nm de diamètre.

$ZrO_2$  dopé avec une combinaison de La, Mn et Fe catalyse la combustion du trichloroéthylène pris comme modèle des composés organiques volatils chloré (COV) (Lucio-Ortiz C. J., 2010).  $ZrO_2$  mésoporeuse est élaboré par dip-coating des substrats en copolymère Pluronic P123 (Soo M. T., 2013). Ce matériau est potentiellement intéressant comme support d'interface tels qu'en adsorption, catalyse, technologie de séparation chromatographie et la délivrance de principes actifs médicinaux.

Le dépôt de  $ZrO_2$  sur un support en Pyrex ou en silice trouve son utilisation pour des guides d'ondes dans des dispositifs actifs ou passifs (générateur ou transmetteur d'ondes) (Urlacher C., 1997).

De même, les films minces de  $ZrO_2$  sur alliages d'aluminium possèdent une action anticorrosive (Paussa L., 2012).

Ainsi, la zircone est intéressante pure ou fonctionnalisée vu son aptitude à acquérir différentes propriétés selon les modes et les réactifs de fonctionnalisation.  $ZrO_2$  devient acide, thermorésistant, antioxydant, .... Cette souplesse pourrait être expliquée, entre autres, par la structure électronique de l'élément zirconium : les vacances électroniques de l'orbitale f assure un couplage électronique avec les éléments ou complexes fonctionnalisants.

Dans cette partie, nous apportons un intérêt particulier aux formes acides de  $ZrO_2$  et plus précisément  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  appelée aussi la zircone sulfatée, fonctionnalisée par voie anionique. Nous présentons plus succinctement  $WO_x-ZrO_2$ , qui est un nanocomposite. Ce choix est dicté par l'application visée dans ce projet et qui est la catalyse de la réaction d'estérification des acides gras pour la production de biodiesel. Ce type de réaction est cinétiquement activé par des catalyseurs acides ou basiques. Nous choisirons donc d'élaborer la zircone sulfatée puis en moindre degré d'intérêt  $WO_x-ZrO_2$  pour la catalyse de la réaction d'estérification et de transestérification.

### **I. 3. 4. La zircone sulfatée**

$ZrO_2-SO_4^{2-}$  est un complexe avec de nombreux modèles à être proposés. Elle est considérée comme un acide très fort nommé aussi « superacide »

#### **A. Notion de superacidité des solides**

La superacidité des solides est estimée par une appréciation visuelle de changement de couleur d'indicateurs basiques adsorbés à la surface des solides acides. La force acide est jugée par la capacité de convertir cette base neutre adsorbée en son acide conjugué (Tanabe K., 1981). Ce potentiel est évalué via une grandeur algébrique appelée fonction de Hammett notée  $H_0$  tel que :

$$H_0 = pK_a + \log\left(\frac{[B]}{[BX]}\right)$$

Où  $pK_a = pK$  de l'acide conjugué de la base adsorbée

$[B]$  = la concentration de l'indicateur coloré,  $[BX] = [BH^+]$  si l'acidité mise en jeu est acidité de Brønsted, c'est-à-dire, par transfert de proton du solide acide à la base adsorbée,

[BX] = [BA] si l'acidité mise en jeu est acidité de Lewis, autrement, par transfert de paire d'électrons de la base à au solide.

Plus la valeur de  $H_0$  est faible (grande en valeur absolue) plus l'acidité est forte. A titre indicatif,  $H_0$  de l'acide sulfurique est égale à -12.

### B. Acidité et superacidité de $ZrO_2-SO_4^{2-}$

La première expérience d'élaboration de la zircone sulfatée a été assurée par Holm et Bailey en 1962 (Holm V.C.F., 1962). En 1979 et 1980, Hino et Arata ont utilisé la zircone sulfatée pour la catalyse de la réaction d'isomérisation de n-butane à température ambiante (Hino M., 1979 ; Hino M., 1980). En effet, cette réaction d'isomérisation est utilisée pour estimer l'acidité d'un catalyseur solide. Hino et Arata ont pu donc conclure que  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  possède un caractère superacide distinct d'autant plus que les réactions de conversion d'hydrocarbures à température ambiante sont assistées par des acides forts tels que des solutions liquides superacides fluorées comme  $SbF_5-HF$  et  $SbF_5-FSO_3H$  (<sup>(a)</sup>Olah G. A., 1973 ; <sup>(b)</sup>Olah G. A., 1973) dont les fonctions d'Hammet sont d'environ -20. La fonction de Hammet  $H_0$  attribuée à la zircone sulfatée par Hino et Arata est  $\leq -16,04$  alors qu'elle est seulement  $\geq -14,52$  selon Hino et coll. (Hino M., 1979). Malgré les différences de valeur, cette valeur de  $H_0$  reste suffisamment inférieure à la valeur de  $H_0$  de l'acide sulfurique.

Cependant, la superacidité de  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  ne fait pas l'unanimité. D'une part, la méthode d'estimation de superacidité par appréciation visuelle de changement de couleur manque d'exactitude. D'autre part, les caractérisations concourantes sur la quantification précise de la force acide de la zircone acide ne s'accordent pas sur la superacidité de  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  mais font l'unanimité sur la très forte acidité de ce solide qui serait comparables à celle de l'acide sulfurique. Les caractérisations menées pour évaluer la superacidité de la zircone sulfatée sont nombreuses dont nous citons : thermodésorption programmée de  $NH_3$  ( $NH_3$  TPD) (Ben Hamouda L., 2000 ; Deshmane V. G., 2013), spectroscopie UV d'adsorption de bases (Drago R.S., 1997 ; Umansky B., 1991), RMN du proton (Adeeva V., 1995 ; Armendariz H., 1997 ; Armendariz H., 1996).

### C. Méthodes de préparation de la zircone sulfatée

Les méthodes de préparation de la zircone sulfatée peuvent être classées sous deux grands volets :

- ▲ La synthèse en une seule étape : c'est un procédé sol-gel généralement basé sur l'hydrolyse-condensation d'un précurseur de zirconium avec l'eau dans un solvant

organique généralement l'alcool. L'acide sulfurique est ajouté durant la phase sol-gel de formation d'alcoogel ce qui implique l'incorporation des sulfates dans le réseau de l'alcoogel. D'où, la formation d'un « co-gel » zirconium-sulfates. Après un séchage supercritique, un aerogel zircone sulfatée est obtenu (Saravanan K., 2012). Cette approche est très sensible vu qu'un effort considérable est exigé pour développer un processus de synthèse permettant le contrôle de la taille et de la géométrie des particules de la zircone sulfatée. Chen G. et al ont utilisé le poly(N-pyrrolidone de vinyle) comme un surfactant pour contrôler la dispersion de taille des particules de zircone sulfatée (Chen G., 2013). De plus, le taux d'hydrolyse ainsi que le taux de soufre incorporé dans l'alcoogel gouvernent la réactivité de la zircone sulfatée. L'influence de ces deux paramètres a été étudiée par Armendariz H. et al (Armendariz H., 1998).

- ▲ la synthèse en deux étapes : d'abord un hydroxyde ou oxo-alcoxyde de zirconium est synthétisé puis les sulfates y sont incorporés par imprégnation. Le type de précurseur utilisé pour la synthèse de l'hydroxyde de zirconium a une influence primordiale sur la texture du produit final et par la suite sur les performances du catalyseur. L'hydroxyde de zirconium pourrait être formulé à partir de différents composés tels que nitrate de zirconium, chlorure de zirconium, oxychlorure de zirconium et propoxyde de zirconium. L'hydroxyde d'ammonium ou l'urée est rajouté aux précurseurs de zirconium pour la précipitation. Une fois l'hydroxyde de zirconium est élaboré, les sulfates y sont incorporés par imprégnation en utilisant différents agents de sulfatation principalement  $H_2SO_4$  et  $(NH_4)_2SO_4$  et moins fréquemment le  $H_2S$  et  $SO_2$  (Sohn J. R., 1989). Lors de l'imprégnation, des agglomérats sont susceptibles d'être formés. D'ailleurs, la variation de pH après l'ajout de l'ammoniaque au mélange  $(NH_4)_2SO_4-ZrO(NO_3)_2$  influe considérablement la structure, la composition chimique et phasique ainsi que l'activité catalytique des nanoparticules cristallines de  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  obtenu après décomposition thermique de ce gel. La précipitation dans un milieu neutre ou basique permet non seulement d'avoir moins de sulfates en produit final mais aussi une activité catalytique largement supérieure à  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  précipité en milieu acide en raison d'une taille de particules réduite, une surface spécifique plus importante et une acidité totale plus élevée (Ivanov V. K., 2013). La zircone sulfatée développée lors de ce projet sera réalisée selon l'approche en 2 étapes.

Quelques soit la voie d'élaboration de la zircone sulfatée, une condition semble primordiale à remplir : le soufre doit avoir un degré d'oxydation égale à +6. Le choix de l'espèce de sulfatation est large (Arata K., 1990 ; Chen F. R., 1993 ; Sohn J.R., 1989).

Quant au support, la zircone est souvent sulfatée à l'état amorphe. Cependant, Ward et coll. (Ward D. A., 1995) et Morterra et coll. (Morterra C., 1995) ont élaboré une zircone active par sulfatation de la zircone tétragonale. Il en résulte, selon Ward et coll., que les groupements hydroxyles surfaciques sont responsables de la formation d'une phase active lors de la catalyse. En plus, la cristallisation post-sulfatation a été suggérée comme une étape clé pour créer des sites actifs bien définis et agencés (Comelli R. A., 1995 ; <sup>(a)</sup>Morterra C., 1993).

#### **D. Structure cristallographique**

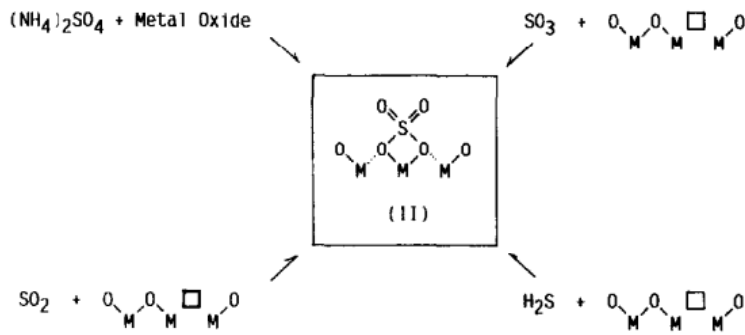
La zircone sulfatée cristallise selon les mêmes phases de la zircone pure à savoir : la monoclinique, la tétragonale et la cubique. Rappelons que la phase la plus stable thermodynamiquement pour  $ZrO_2$  est la phase monoclinique (Annexe II). Cependant, la sulfatation a pour effet d'inverser l'ordre de stabilité des phases. Arata et coll. (Arata K., 1990) ont démontré par analyse DRX que la zircone sulfatée possède un degré de cristallisation inférieur à celui de la zircone pure à la même température de calcination. De plus, la sulfatation permet de stabiliser la phase tétragonale (Annexe II) selon laquelle elle cristallise favorablement au détriment de la phase monoclinique. Le retard de cristallisation a été aussi souligné par les analyses thermogravimétriques différentielles (ATD) (Srinivasan R., 1991 ; Yamaguchi T., 1986).

#### **E. Modèles de la zircone sulfatée et natures des sites actifs**

Les méthodes de synthèse de la zircone sulfatée influent son acidité. Cette acidité a été interprétée par plusieurs modèles de sa structure. Le complexe  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  demeure avec des structures probabilistes et non définitives. Ces modèles sont suggérés à l'issue de différentes analyses de caractérisation. Nous pouvons énumérer 8 modèles environ qui mettent tous en évidence la présence de deux sites actifs acides sur  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  : des sites acides de Lewis et de Brønsted (Demirci U. B., 2002).



▲ Schéma réactionnel de Yamaguchi (Yamaguchi T., 1990)

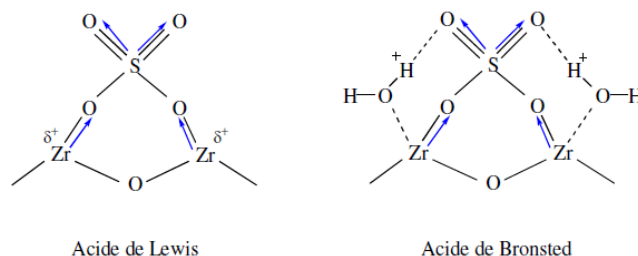


**Figure I. 9.** Schéma réactionnel proposé par Yamaguchi pour la formation de sites actifs acides sur les oxydes métalliques sulfatés

Yamaguchi a étudié la sulfatation de différents oxydes métalliques ( $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SnO_2$  et  $Bi_2O_3$ ) par différentes sources de sulfates :  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $SO_3$ ,  $H_2S$  et  $SO_2$ . Il a conclu qu'indépendamment de l'oxyde et de l'agent de sulfatation, tous les composés sulfatés convergent à la structure (II) de la figure I. 9. après l'oxydation lors du traitement thermique.

▲ Structure de la zircone sulfatée proposée par Tanabe et coll. (Tanabe K., 1984)

Le modèle proposé par Tanabe et coll. est parmi les premiers. Selon leur description, les sulfates excédentaires en électrons induisent un effet inductif attracteur sur les atomes de zirconium liés aux sulfates par les liaisons S-O-Zr. Cet effet électronique est à l'origine d'un déficit électronique important sur le zirconium ce qui confère à toute la structure une acidité de Lewis. Cette acidité est convertible en acidité de Brønsted par hydratation (fig. I. 10).

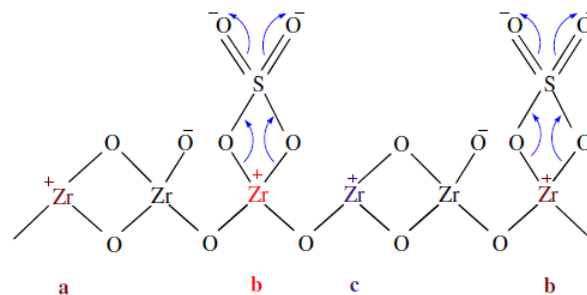


**Figure I. 10.** Structures des sites acides de Lewis et de Brønsted proposées par Tanabe et coll. (Demirci U. B., 2002)

Arata <sup>(a)</sup>Arata K., 1990 ; Arata K., 1996) et Hino <sup>(b)</sup>Arata K., 1990) ont utilisé la technique XPS pour conclure que la composition de la zircone sulfatée est  $ZrO_2$  et  $SO_4^{2-}$ . Ils ont suivi cette analyse avec la spectroscopie IR d'adsorption de pyridine. Pour la zircone sulfatée hydratée, le spectre IR montre une augmentation de la bande de l'ion pyridinium adsorbé au site acide de Brønsted au détriment d'une diminution de la bande de pyridine liée coordinativement sur un site acide de Lewis. Ceci a permis de conclure que les deux sites acides de la zircone sulfatée sont interchangeables en fonction du degré de l'hydratation.

▲ Structure déshydratée proposée par Parera et al. (Parera J. M., 1992)

Quant à Parera, il définit des sites acides de Lewis stables invariables en fonction de l'hydratation et d'autres sites de Lewis instables qui se convertissent en sites acides de Brønsted sous présence de molécules de  $H_2O$ . Il suggère un modèle pour une zircone sulfatée déshydratée et calcinée à  $620^\circ C$  (fig. I. 11). Selon cette structure, un atome de S est pour 3 atomes de Zr. Selon ce modèle, 3 types de site acide sont à noter : le site (a) est un site de Lewis faible où les effets électroniques attracteurs sont très faibles (absence de groupements sulfates greffés au voisinage) alors que les sites (b) et (c) sont des sites acides de Lewis plus forts vu l'effet inductif des liaisons  $S=O$  voisines. Il conclut que seul le site (a) est un site de Lewis stable alors que les sites (b) et (c) sont susceptibles de se convertir en sites de Brønsted par hydratation.

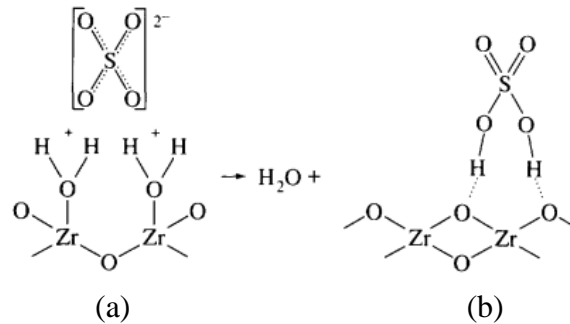


**Figure I. 11.** Structure de surface de la zircone sulfatée selon Parera (Parera J. M., 1992 ; Demirci U. B., 2002)

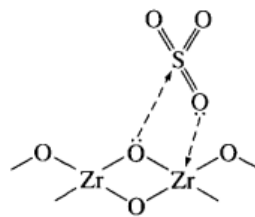
▲ Effet de température sur la structure de la zircone sulfatée selon Babou et coll. (Babou F., 1993 ; Babou F., 1995) :

Les résultats de la spectroscopie IR ont permis à Babou et coll. de proposer un schéma évolutif de la structure de la zircone sulfatée depuis le milieu aqueux d'imprégnation jusqu'à un matériau calciné à plus que  $200^\circ C$ . Lors de l'imprégnation,  $H_2SO_4$  réagit avec le support  $Zr(OH)_4$  : les protons sont piégés par les groupements hydroxyles puis les sulfates se greffent

à la surface chargée positivement (fig. I. 12 (a)). Une déshydratation entre la température ambiante et 200°C fait déplacer l'équilibre de l'équation de la figure I. 12. à droite pour libérer une molécule de H<sub>2</sub>O et donc favorise la formation du complexe b (fig. I. 12 (b)). Pour des températures dépassant 200°C, une deuxième molécule de H<sub>2</sub>O est désorbée de la structure b (fig. I. 12 (b)) pour former la structure présentée par la figure I. 13.



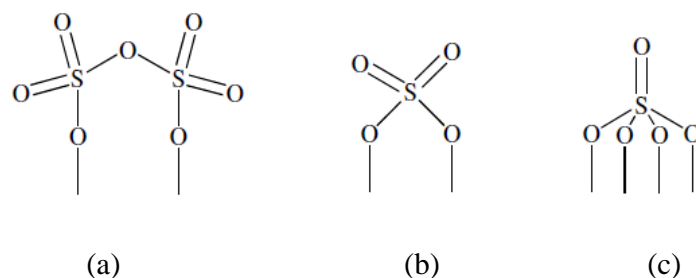
**Figure I. 12.** Structure de la zircone sulfatée partiellement déshydratée à des températures inférieures à 200°C, selon Babou et coll. (Babou F., 1995)



**Figure I. 13.** Structure de la zircone sulfatée totalement déshydratée à des températures supérieures à 200°C, selon Babou et coll. (Babou F., 1995)

▲ Effet de la concentration des sulfates sur la structure de la zircone sulfatée (Laizet J. B., 2000)

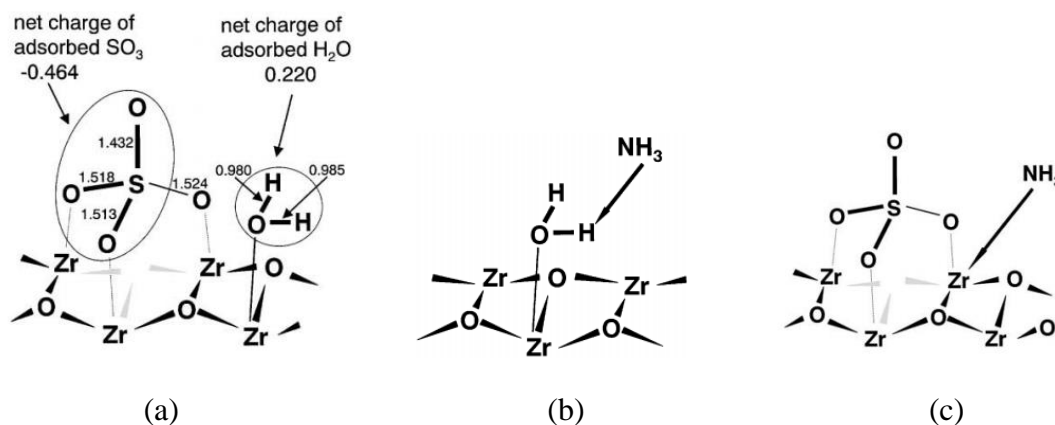
Laizet et coll. proposent des structures de la surface du support d'oxyde de zirconium qui varient selon la densité des groupements sulfates adsorbés (fig. I. 14). Ils ont eu recours à la technique de réduction à température programmée en utilisant le H<sub>2</sub> (TPR-H<sub>2</sub>). Quand la concentration en sulfates est très élevée, la structure de la zircone sulfatée est un pyrosulfate et elle est conforme à la forme (a). Plus la réduction est importante plus la densité des sulfates diminue. Ainsi, la structure (a) évolue vers (b), un sulfate puis (c), un tétraoxyde de thionyle. La structure (b) ressemble à celle proposée par Tanabe et coll (fig. I. 10).



**Figure I. 14.** Evolution de la structure de la zircone sulfatée en fonctions de la densité des sulfates selon Laizet et coll. (Laizet J., 2000 ; Demirci U B, 2002)

▲ Modélisation de la zircone sulfatée par Kanougi et coll. (Kanougi T., 2002)

En se basant sur les modèles proposés par différents auteurs, dont quelques uns sont déjà cités, Kanougi et coll. ont eu recours à la chimie théorique pour modéliser l'adsorption de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sur les plans (-111), (101) et (111) de la zircone monoclinique, tétragonale et cubique. Les résultats du calcul mènent aux 3 structures présentées par la figure I. 15. La structure (a) montre la dissociation de la molécule de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  après l'adsorption à la surface de  $\text{ZrO}_2$  : elle se décompose en  $\text{SO}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . La structure (b) met en évidence un site acide fort de Brønsted par la charge positive portée par l'hydrogène labile de la molécule de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbée. La structure (c) met en évidence le site acide de Lewis par le déficit électronique de l'atome de zirconium coordonné au groupement  $\text{SO}_3$ .



**Figure I. 15.** Structures simulées de la zircone sulfatée mettant en évidence les deux sites acides (Kanougi T., 2002)

Les structures de la zircone sulfatées sont nombreuses à être proposées. Cette différence est issue de la multitude des conditions de synthèse du catalyseur et de la différence des méthodes d'analyse. Nous avons noté dans la partie concernant les méthodes d'élaboration de  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  que les deux voies de synthèse sont sensibles au précurseur et l'agent de sulfatation ce

qui mènent à des structures différentes. Par ailleurs, Kustov et coll. (Kustov L. M., 1994) utilise la spectroscopie IR pour proposer deux autres modèles de la zircone sulfatée qui sont tout de même différents de celui proposé par White et coll. (White R. L., 1995). Ce dernier a eu recours à la thermogravimétrie couplée à la spectroscopie de masse pour présenter un modèle du matériau où les sulfates considérés comme des molécules de  $\text{SO}_3$  sont insérées sur les faces cristallographiques de la zircone quadratique. Cette diversité d'espèces formées par la zircone sulfatée a été soulignée par les travaux de Pârvulescu et coll. (Pârvulescu V., 1998). Ils ont mis en évidence par XPS et Raman la présence d'espèces monosulfatées et autres polysulfatées avec différents degrés de polymérisation. Néanmoins, tous les modèles proposés mettent en évidence l'acidité de  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  via les sites de Brønsted et/ou de Lewis. Ces deux types de sites acides sont mis en évidence par plusieurs auteurs qui confirment qu'ils coexistent à des ratios différents qui dépendent du degré d'hydratation (Babou F., 1995). Par ailleurs, Zhao et coll. (Zhao E., 1999) ont souligné cette conclusion en constatant l'existence des deux types d'acides à des proportions similaires pour un degré d'hydratation moyen. Morterra et coll. (<sup>(a)</sup>Morterra C., 1993 ; <sup>(b)</sup>Morterra C., 1993 ; Morterra C., 1994 ; Morterra C., 1995 ; Morterra C., 1997) soulignent la coexistence des sites de Lewis et de Brønsted à des proportions dépendantes du degré d'hydratation. Ils ont consolidés cette coexistence même à des températures élevées supérieures à  $650^\circ\text{C}$  par formation de sites de Brønsted via les quantités résiduelles de molécules d'eau. De plus, l'activité optimale conçue par Nascimento et coll. (Nascimento P., 1992) de la zircone sulfatée correspond à un rapport de sites Brønsted/Lewis égale à 1 ce qui est correspond à une monocouche d'espèces sulfatées à la surface de la zircone.

## F. Activité et désactivation

La zircone sulfatée est un catalyseur populaire pour les réactions d'isomérisation des n-alcanes à basses températures (Corma A., 1995 ; Davis B. H., 1994 ; Hino M., 1979 ; Song X., 1996), d'alkylation (Tanabe et Holderich, 1999) et d'estérification et transestérification des acides gras (Furuta et al., 2004 ; Lopez et al., 2005 ; Kiss et al., 2006 ; Kim et al., 2010 ; Sun et al., 2010). Comme tout autre catalyseur, la zircone sulfatée est susceptible de perdre son activité lors des essais catalytiques et ceci est du à deux raisons :

- ▲ La formation de coke ou de suif à la surface du catalyseur ce qui provoque l'empoisonnement du catalyseur (Chen F. R., 1993 ; Fogash K. B., 1998 ; Garin F., 1991 ; Kim S. Y., 2000 ; Li B., 1997 ; Tanaka T., 1995)

- ▲ Le relargage des sulfates : ce phénomène est à l'origine de la diminution du degré d'oxydation de l'atome de soufre moins que +6 ce qui provoque la diminution de l'acidité du complexe. Cette diminution est due, dans certaines conditions, à l'hydrolyse des sulfates par de l'eau contenue dans le milieu réactionnel (Omota F., 2003). Ce phénomène est appelé relargage et il est un problème pour les industries de biodiesel. Plus la phase organique est déshydratée, plus le relargage est limité et donc le catalyseur est stable. Néanmoins, certains auteurs suggèrent des méthodes pour augmenter la durabilité de la zircone sulfatée vis-à-vis de l'hydrolyse. Jiang et coll. (Jiang K., 2010) parviennent à augmenter la stabilité de la zircone sulfatée et limiter le phénomène de relargage en formant des oxydes mixtes avec les oxydes de terres rares  $\text{MoO}_3$  et  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  qui sont rajoutés à la zircone. Ce rajout permet d'une part de stabiliser la phase tétragonale qui améliore l'acidité du complexe et d'autre part augmenter la surface spécifique de 10 à 20% (Yu G. X., 2009). En outre, le rajout d'un troisième oxyde à la combinaison précédente améliore la stabilité de  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ . Le triple oxyde comme  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Yu G. X., 2009) et  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  (Li Y., 2010) possède une durabilité lors du recyclage supérieure à celle de  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ . Certains auteurs rapportent une stabilité de  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  lors du recyclage sans avoir recourt à des modifications structurales. D'ailleurs, Oh et coll. (Oh J., 2013) concluent sur la stabilité du rendement réactionnel de la transestérification de l'huile de soja à  $140^\circ\text{C}$  pendant 4h sur 5 cycle de recyclage des poudres de  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  (5,6% wt). Avant d'être réinjecté pour la réaction suivante, le catalyseur est rincé par un mélange hexane-acétone puis séché à  $100^\circ\text{C}$  pendant 24h.

#### **I. 4. Le procédé Sol-Gel :**

##### **I. 4. 1. Etat d'art du procédé sol-gel**

###### **A. Définition :**

La méthode sol-gel est une méthode de synthèse de verre, de céramiques ou de matériaux hybrides à partir de précurseurs en solution. C'est une technique de « chimie douce » qui permet de réaliser des poudres ou des gels en plus des couches minces à partir d'empilement des nanoparticules d'oxydes métalliques.

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». Le système est en état liquide avant sa conversion en gel en fonction des paramètres de synthèse ainsi que le degré d'avancement de la réaction.

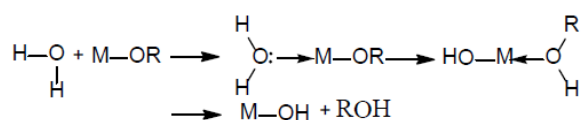
La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen en 1845 en la décrivant par « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». Ceci avait constitué la première mise en forme par le procédé sol-gel qui n'a été repris par l'industrie qu'en 1930 par la firme allemande Schott Glaswerke pour la fabrication de récipients en verre puis de rétroviseurs. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939 (Rescoll, 2009).

## B. Mécanismes réactionnels de la réaction sol-gel :

La technique sol-gel est devenue déployée par un nombre croissant de chercheurs pour l'élaboration de nouveaux matériaux en forme massive, couches minces ou bien fibres. L'élément important de ce procédé est la possibilité qu'il offre pour élaborer des matériaux en gel polymère via une polymérisation de composés organométalliques (alcoxydes métalliques, acétyl-acétonates de métaux, etc...) (Diaz-Parralejo A., 2010).

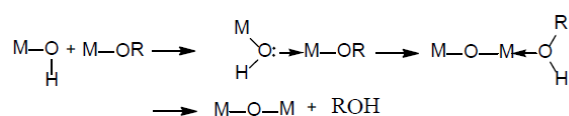
Le procédé se base sur deux réactions chimiques : hydrolyse et polycondensation qui aboutissent à une solution colloïdale d'oligomères en suspension appelée « sol ». Ces deux réactions peuvent être contrôlées par l'ajout de catalyseur acide ou basique approprié. Les mécanismes sol-gel qui seront détaillés par la suite sont non-catalytiques.

- ▲ Hydrolyse : la réaction d'hydrolyse est basée sur un mécanisme de substitution nucléophile.



- ▲ Polycondensation : deux types de condensation sont possibles (Brinker C.J, 1990 ; Pierre A.C, 1998) : la réaction de condensation s'effectue via un mécanisme d'addition nucléophile avec un transfert de proton suivie par une élimination d'une molécule d'alcool (alcoxolation) ou d'eau (oxolation).

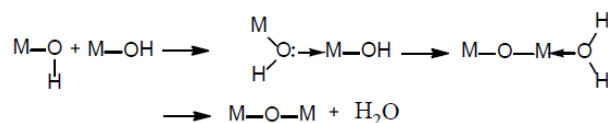
- Alcoxolation : la réaction a lieu entre deux molécules d'alcoxyde : l'une est partiellement hydrolysée et l'autre n'est pas hydrolysée. Le mécanisme réactionnel s'écrit :



Cette réaction peut être généralisée comme suit :



- Oxolation : la réaction s'effectue entre deux molécules d'alcoxyde partiellement hydrolysées suivant le mécanisme ci-dessous:

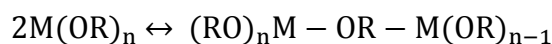


Cette réaction peut être généralisée comme suit :



Pour les métaux de transition, la réactivité est due aussi aux insaturations de coordination. Quand la coordination du métal sous sa forme alcoxyde n'est pas satisfaite (c'est le cas de des tétra-alcoxydes de zirconium  $\text{Zr}(\text{OR})_4$  où  $\text{Zr}^{4+}$  possède un nombre de coordination égal à 6) et quand l'encombrement stérique du ligand alcoxyde le permet, un pont M-OX-M peut être formé. A cette étape, deux mécanismes entrent en concurrence : l'alcoolation et l'olation. Il s'agit d'une simple addition nucléophile entre un groupement alcoxyde OR (alcoolation) ou hydroxyle OH (olation) chargé négativement d'une part et un centre métallique chargé positivement d'autre part.

- ▲ L'alcoolation : certains ligands OR terminaux (liés à un seul centre métallique) peuvent servir de pont entre les centres métallique comme le montre la réaction suivante :



Cette réaction ne dépend pas de l'hydrolyse. Elle induit la complexité moléculaire des espèces au cours de la polymérisation par formation d'oligomères avant l'ajout d'eau.

- ▲ L'olation : elle suit le même mécanisme que l'alcoolation sauf que le pont formé est un pont hydroxyle comme le montre la réaction suivante :



Contrairement à l'alcoolation, elle nécessite une hydrolyse préalable d'un alcoxyde métallique.

La structure et la morphologie de l'oxyde dépendent fortement de l'importance relative des contributions de chacune de ces réactions. Ces contributions sont assujetties aux conditions expérimentales qui sont reliées aux paramètres internes du réseau moléculaire (nature du centre métallique et des groupements alkyles, structure des précurseurs moléculaires, réactivités des alcoxydes) et externes (taux d'hydrolyse et de complexation, nature du catalyseur, concentration de l'alcoxyde métallique, solvant, température).



### C. Paramètres influençant les mécanismes réactionnels

Etant donné que les organométalliques sont insolubles dans l'eau, un solvant, souvent un alcool, devrait être utilisé dans le procédé sol-gel (Wright J.D., 2001). Les alcoxydes de métaux de transition, en particulier ceux de Si, Ti et de Zr, sont largement employés comme précurseurs moléculaires de matériaux céramiques grâce à leur bonne solubilité dans l'alcool ce qui permet un meilleur contrôle des réactions compétitives hydrolyse-condensation via les paramètres du procédé sol-gel tels que la quantité d'eau, le type de l'alcool, le pH de la solution, etc (Guiton T.A., 1990 ; Thitinum S., 2003). La nature du radical alkyle de l'alcoxyde métallique possède une influence importante sur les réactions d'hydrolyse et de condensation, affectant par la suite les propriétés du produit final. Le solvant, à son tour est loin d'être considéré inerte mais plutôt impliqué dans le procédé chimique (Zhonghong L., 2009 ; Caruso R., 1999). Si les alcoxydes sont dissouts dans des alcools composés de différents groupements alkyles, une réaction d'échange de ligands (trans-alcoylse) se produit entre l'alcoxyde et l'alcool, ce qui implique un processus d'hydrolyse-condensation à des vitesses plus faibles et donc, des structures finales plus complexes (Cuiming W., 2006 ; Baron Y.S., 2008).

Comme il a été déjà mentionné auparavant, le gel n'est pas le seul produit final possible du processus. Selon les conditions physiques et chimiques dans lesquelles la réaction se déroule, des solutions colloïdales ou des précipités peuvent être également obtenus. D'une manière générale, deux cas sont principalement constatés (Brinker et Scherer, 1990) :

- ▲ Si la réaction d'hydrolyse est lente et la réaction de condensation est rapide (milieu basique), on obtient un gel.
- ▲ Si la réaction d'hydrolyse est rapide et la réaction de condensation est lente (milieu acide), on obtient plutôt des sols et des précipités.

Ces considérations générales présentent cependant des exceptions :

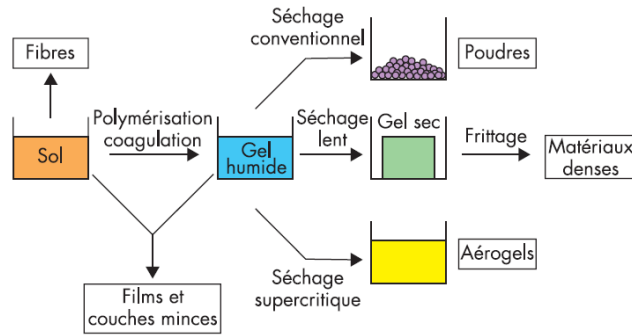
- ▲ Cas des alcoxydes de silicium : avec de faibles taux d'hydrolyse ( $[H_2O]/[Si] = 1 \text{ à } 2$ ), en milieu acide ( $[HCl] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ), Sakka et Kamiya (1982) ont obtenu des gels. Avec des taux d'hydrolyse élevés ( $[H_2O]/[Si] = 7 \text{ à } 25$ ) et un milieu basique ( $[NH_3] = 1 \text{ à } 7 \text{ mol.L}^{-1}$ ), Stöber et *al.* (1968) ont obtenu des sols de particules denses. La réaction en milieu neutre est extrêmement lente et conduit à la formation d'un gel indépendamment du taux d'hydrolyse (Brinker et Scherer, 1990).

- ▲ Cas des alcoxydes de métaux de transition : en conditions acides avec de faibles taux d'hydrolyse, Blanchard (1997) a effectivement obtenu des sols. Mais pour des taux d'hydrolyse élevés ( $[H_2O]/[M] > 1$ , avec M atome métallique), il a obtenu des précipités en milieu peu acide ( $\log ([H_3O^+]/[M]) < -4$ ) et des gels avec des conditions assez acides ( $\log ([H_3O^+]/[M]) > -4$ ).

L'influence de complexants polydentates (acétylacétone par exemple), utilisés pour le contrôle de la réactivité des alcoxydes de métaux de transition, ressemble à celle de l'acide. Cependant, dans ce cas, des sols peuvent être obtenus pour des taux d'hydrolyse élevés, si la concentration en complexant est suffisamment grande (Blanchard, 1997). Enfin, les réactions d'hydrolyse et condensation des alcoxydes de métaux de transition sous conditions neutres conduisent à la formation de sols et de précipités (Blanchard, 1997).

#### **D. Gélification et structure du gel**

Le sol, ou suspension colloïdale, est constitué d'une phase solide, de granulométrie comprise entre un nanomètre et un micromètre, dispersée dans un liquide. La stabilité rhéologique de cette dispersion est généralement assurée par la présence d'une charge électrique de surface et est imposée par les conditions catalytiques du milieu réactionnel (stabilité par effet électrostatique). La phase « gel » dans le procédé sol-gel est définie et caractérisée par un « squelette » solide en 3D inclus dans une phase liquide. La phase solide est typiquement un sol polymérique condensé où les particules se sont enchevêtrées pour former un réseau tridimensionnel. La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point de gel ; elle se poursuit. Lorsque le gel vieillit, le phénomène de réticulation conduit au rétrécissement du matériau avec expulsion du solvant : on parle alors de « synérèse ». Indépendamment de la synérèse, le matériau final peut prendre des formes très différentes : matériaux massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces (fig. I. 16., Brinker C.J., 2009).



**Figure I. 16.** La transition sol-gel et ses produits (Brinker C.J., 2009)

### E. Les techniques de dépôt en solution

A partir du sol, la formation de couches minces peut se faire via plusieurs techniques dont nous retenons principalement trois :

- ▲ Le trempage-retrait ou « dip-coating » : il consiste à plonger la pièce à revêtir directement dans le sol. Les réactions d'hydrolyse-condensation se produisent ensuite spontanément à l'air. Cette technique permet de réaliser, en une seule opération, des dépôts sur les deux faces d'un vitrage de plusieurs m<sup>2</sup>.
- ▲ L'enduction centrifuge ou « spin-coating » : les processus sont similaires à ceux intervenant pour le trempage. Dans ce cas, le substrat monocristallin, en général un wafer de semi-conducteur, est posé et maintenu par du vide sur un plateau tournant à haute vitesse constante, afin d'étaler le matériau déposé.
- ▲ Un troisième procédé a été mis au point au Commissariat d'Énergie Atomique (CEA) en partenariat industriel et est baptisé « enduction laminaire »

### F. Avantages et Inconvénients du sol-gel vis-à-vis des autres techniques de synthèse :

Dans le contexte d'élaboration de poudres ou de couches minces, le procédé sol-gel est une technique efficace pour obtenir plus particulièrement des oxydes métalliques avec des propriétés bien déterminées. Cette technique présente un grand nombre d'avantages en comparaison avec d'autres méthodes conventionnelles telles que dépôt chimique et physique en phase vapeur (CVD et PVD), dépôt par évaporation par faisceau focalisé d'électrons, etc (Viazzi C., 2006). Ces avantages incluent :

- Elaboration de matériaux nanométrique (Hernandez A., 200)

- Synthèse de matériaux polycristallins avec des propriétés spécifiques grâce au mélange homogène à échelle moléculaire des précurseurs (Hernandez A., 2007, Lucio-Ortiz C.J., 2010).
- Elaboration de matériaux de haute pureté et haute qualité
- Adéquation de la technique pour l'élaboration de couches minces (Yi G., 1991 ; Urlacher C., 1997)
- Elaboration de poudres de porosité contrôlée vu la possibilité de contrôle de la taille des grains et la distribution des pores (Zhang Z., 2011)
- Simplicité et coût économique des équipements
- Possibilité de dépôt sur larges surfaces de substrats
- Obtention de revêtements d'oxydes mono ou multi-composés ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,...) (Díaz-Parralejo A., 2010)
- Pureté élevée des précurseurs métalliques
- Homogénéité importante des matériaux élaborés en films minces
- Elaboration à des conditions normales de température et de pression
- Faisabilité et flexibilité du procédé

Les inconvénients qui peuvent limiter cette technique sont principalement le coût des précurseurs d'alcoxydes métalliques ainsi que leur sensibilité à l'humidité, ce qui impose une synthèse dans une atmosphère contrôlée sous flux de gaz inerte.

#### **I. 4. 2. Le processus de nucléation croissance : mécanismes proposés**

Il est largement reconnu que les propriétés des nanomatériaux sont étroitement liées à la pureté, la taille et la structure cristalline des nanoparticules qui les constituent (R. Piticescu, C. Monty, 2005). Il en découle que le contrôle de ces paramètres permet de moduler les caractéristiques du matériau par la suite. En Sol-gel, la formation des nanoparticules est assujettie au processus de nucléation-croissance qui décrit l'évolution des nucleus en nano puis microparticules. Les modèles sont plusieurs à être proposés vu la complexité de la chimie sol-gel. Certains de ces modèles seront avancés dans ce paragraphe. Dans un premier temps, ces modèles seront présentés pour le  $\text{TiO}_2$  ou le  $\text{SiO}_2$  (tenant compte de la multitude des travaux réalisés majoritairement sur ces deux oxydes) puis projetés sur  $\text{ZrO}_2$  vu qu'il s'agit tout de même d'oxydes de métaux de transition (pour  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$ ) qui présentent certaines similitudes chimiques. En second temps, les éventuelles différences dans le comportement des deux oxydes  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  dans la phase de nucléation croissance seront relevées

ultérieurement par le chapitre 3 (étude de nucléation-croissance des nanoparticules d'oxo-alcoxy de zirconium). Pour comprendre et expliquer les mécanismes mis en jeu lors de ce processus, les travaux de Stöber (1968) et de Matijevic (1981) sont souvent utilisés comme base de départ (Barringer et al., 1985 ; Hartel et al., 1986 ; Harris et al., 1988 ; Boukari et al., 1997)

## A. Modèle classique de nucléation croissance : La Mer et Dinegar (1950)

### a. Présentation du modèle

Le modèle de La Mer et Dinegar (1950) se voit la base de la théorie de formation des particules. Il a été utilisé pour expliquer la formation d'hydrosols de sulfures à partir de la réaction de thiosulfate de sodium et de l'acide chlorhydrique en solution alcoolique. Par la suite le modèle a été étendu à la réaction d'hydrolyse-condensation des alcoxydes de silicium (Brinker et Scherer, 1990 ; Boukari et al., 1997) ainsi qu'à celle des alcoxydes de titane (Barringer et al., 1985 ; Harris et al., 1988).

Cette théorie lance trois étapes (Benmami et al., 2006) :

- La première étape se déclenche instantanément après le mélange des deux solutions alcooliques de précurseurs métallique et de l'eau ; c'est *l'hydrolyse*. Le milieu réactionnel se charge ainsi en espèces partiellement ou totalement hydrolysées.
- L'accumulation de ces espèces appelées monomères conduit à l'augmentation de leur concentration jusqu'à *la sursaturation*. Cette sursaturation déclenche *la nucléation homogène* par réaction de *condensation* et donne naissance aux particules ou « *nuclei*»
- Par la suite ces particules croissent par la consommation des monomères présents en solution pour former *le sol*

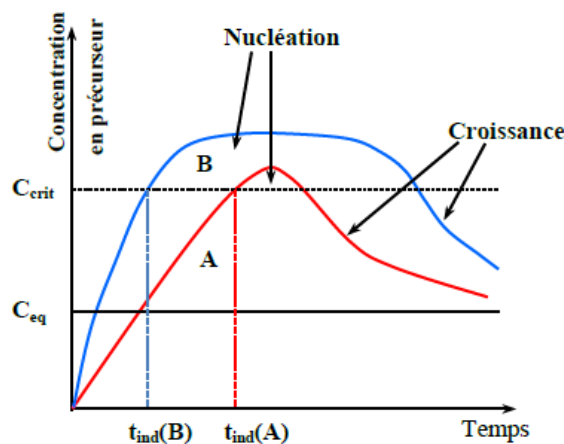
La figure I. 17. schématise la chronologie de la concentration du précurseur lors des mécanismes nucléation-croissance selon le modèle de La Mer et Dinegar.

D'après ce modèle, deux cas sont envisageables :

1. Formation de particules de grandes tailles ( $V_1 < V_2$ ) : dans le cas où la vitesse de la première étape ( $V_1$ ) est plus faible devant celle de la deuxième étape ( $V_2$ ) ; c'est-à-dire ; la génération des espèces hydrolysées est assez lente par rapport à leur consommation par un phénomène de croissance homogène. Ces conditions engendrent une sursaturation courte dans le temps du milieu réactionnel ( $C_{crit}$ ) et l'arrêt de la

formation de nuclei (courbe A, Figure I-27). Il n'y a alors plus que de la croissance par consommation des monomères, ce qui explique la grande taille finale.

2. Formation de particules de petites tailles ( $V_1 > V_2$ ) : C'est le cas d'une génération rapide des espèces hydrolysées devant leur consommation pour la croissance (courbe B, Figure I-27). La sursaturation dans ce cas est plus longue dans le temps et reste constante ce qui conduit à une formation continue de nuclei. Par la suite, la concentration en monomères est inférieure à celle dans le premier cas, ce qui conduit à une croissance par consommation de monomères moins fréquente, et donc à des particules de petites tailles.



**Figure I. 17.** Représentation schématique de l'évolution de la concentration au cours de la nucléation et croissance,  $C_{eq}$  concentration à l'équilibre avec des particules de taille infinie ;  $C_{crit}$  concentration de sursaturation critique. A, nucléation quasi-instantanée de nucléi ; B nucléation entretenue.

Ce modèle de La Mer et Dineger (1950) permet de rendre compte d'un délai baptisé « temps d'induction » qui est le temps écoulé depuis le mélange des réactifs jusqu'à l'apparition des sols. La fin du temps d'induction est révélée soit par la détection visuelle de la turbidité du précipité (sol) ou bien changement de viscosité (gel). Le temps d'induction varie entre quelques minutes jusqu'à plusieurs heures voire des jours en fonction de la concentration des réactifs.

### b. Les limites du modèle :

Bien que cette théorie a servi à donner les premiers points de repères pour la nucléation croissance des particules, plusieurs contradictions étaient rapportées avec certains résultats expérimentaux. Ces limites de la théorie seront à l'origine d'autres propositions de modèles.

Trois limites de la théorie de LaMer et Dineger (1950) seront notées.

1) Hydrolyse initiale rapide des alcoxydes des métaux de transition :

Plusieurs études ont été menées sur les alcoxydes de métaux de transition et notamment sur les alcoxydes de titane  $Ti(OR)_4$ . Berlung et al. (Berlung K.A., 1986) ont suivi l'évolution de la bande de vibration  $\nu_{(C-O)Ti}$  à  $1025\text{ cm}^{-1}$  par spectroscopie Raman lors de l'hydrolyse du tétraisopropoxyde de titane en milieu neutre. Une diminution de l'intensité de cette bande a été observée dès les premières secondes de la réaction puis très peu de variation par la suite. Cette observation signifie que les groupements alcoxy (-OR) sont substitués rapidement par des groupements hydroxyles (-OH). Harris et Byers (Harris M.T., 1988) ont étudié l'effet du solvant sur la formation de particules monodisperses à partir de l'hydrolyse de l'éthoxyde de titane en utilisant trois solvants, à savoir l'éthanol, le 1-butanol et le tert-butanol. Les auteurs ont mesuré la vitesse de consommation de l'eau immédiatement après le mélange. Ils ont montré que, dans chaque cas, la consommation de l'eau nécessaire à l'hydrolyse s'effectue en moins d'une minute alors que la période d'induction pouvait dépasser une centaine de minutes. Blanchard et al (Blanchard J., 1995), lors d'une étude de la réaction d'hydrolyse-condensation du tétrabutoxyde de titane en présence d'inhibiteurs (acétylacétone Hacac et HCl), ont montré, par dosage de la quantité d'eau consommée, que la réaction d'hydrolyse se produit instantanément (hydrolyse  $< 1s$ ) après mélange même en présence d'inhibiteurs. Ces résultats montrent que le temps d'hydrolyse est petit devant la période d'induction.

Il est clair que la réaction d'hydrolyse principale s'achève bien avant le temps d'induction, créant ainsi une très forte sursaturation dès le mélange. Il devient alors difficile d'expliquer, d'après le modèle de nucléation-croissance, une longue période d'induction si la nucléation homogène doit avoir lieu instantanément.

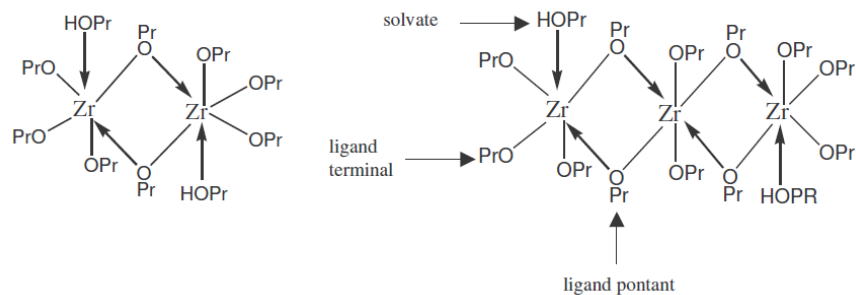
Hartel et Berlung (Hartel R.W., 1986) ainsi que Harris et Byers (Harris M.T., 1988) ont suivi l'évolution des mélanges par diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering, DLS). Ils n'ont pas réussi à détecter un signal significatif pendant la période d'induction et ont conclu qu'il n'existait pas de masse cohérente de particules pendant la période d'induction et que le système n'était constitué que de monomères pendant cette période. Les auteurs ont attribué ainsi la période d'induction au délai entre la fin de l'hydrolyse initiale et la réaction de précipitation suivante, sans donner la signification à ce temps ni à l'évolution du système pendant ce délai. Ainsi, il est incontestable que ces résultats empiriques forment une contradiction avec le modèle de LaMer et Dineger (1950).

## 2) Formation d'oligomères et de clusters pendant la période d'induction

En se référant à la structure « spontanée » oligomérique des précurseurs des métaux de transition avec les réactions de coordination qui régissent partiellement le mécanisme hydrolyse-condensation, il est évident de conclure sur la formation d'oligomères et de clusters pendant la période d'induction. D'ailleurs, deux ou trois molécules d'alcoxyde peuvent former un oligomère (Livage J., 1988).

Le propoxyde de zirconium, et plus particulièrement, le n-propoxyde de zirconium est généralement commercialisé en solution à 70 % en masse dans du propan-1-ol pour le protéger de l'eau. D.C. Bradley et coll. (Bradley D. C., 1978) étaient les pionniers à déterminer en 1978 par ébullioscopie du benzène que la complexité moléculaire du zirconium est de 3,6. Des études enchaînées sur cette piste par absorption des rayons X au seuil K du Zr (Sanchez C., 1992 ; Peter D., 1994) et par RMN  $^{13}\text{C}$  ont permis de proposer des structures attribuant une coordinence égale à 6 au Zr (In M., 1994).

Peter D. et all (Peter D., 1994) ont confirmé que le n-propoxyde de zirconium se présente soit sous forme de trimère soit sous forme de dimère (figure). Les résultats de EXAFS leur ont permis de déterminer deux distances Zr-O qui correspondent aux ligands terminaux et pontant. Peter D et al. ont couplé ces résultats à ceux de la simulation (nombres d'atomes d'oxygènes et de zirconium voisins) pour conclure la structure du propoxyde de zirconium sur la figure I. 18.



**Figure I. 18.** Structures possibles du propoxyde de zirconium (dimère et trimère) solvate (Sallard S., 2004)

## 3) Irréversibilité des réactions de condensation :

Le modèle classique de nucléation homogène du processus sol-gel proposé par La Mer et Dinegar suppose que la sursaturation est la force motrice du processus de formation et croissance des germes. Ce processus de nucléation croissance a un caractère réversible et est



le bilan de deux flux : un flux de molécules qui arrivent sur la particule pour assurer sa croissance et un autre flux de molécules se détachant de la particule partant vers la phase liquide. Néanmoins, il a été démontré, par la partie « présence d'oligomères et de clusters moléculaires », que les réactions d'oxolation et d'alcoxolation qui régissent l'hydrolyse-condensation des alcoxydes des métaux de transition sont considérées comme irréversibles (Kallala, 1992), ou au moins fortement déplacées vers la formation du pont oxo.

Thermodynamiquement, la formation des germes est régie par la variation de l'enthalpie libre ou l'énergie de Gibbs notée  $\Delta G$  (Lifshitz et Pitaevskiy, 1979). Cette fonction est composée de deux termes :

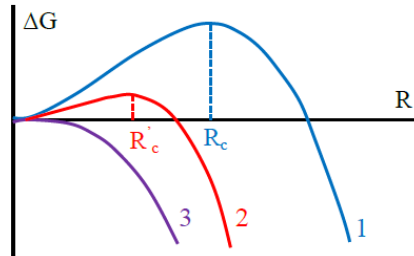
$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v$$

Où  $\Delta G_s > 0$  représentant le travail nécessaire pour créer l'interface et  $\Delta G_v < 0$  la variation de l'énergie de Gibbs pour le passage des molécules de la phase liquide à celui de la particule

Pour un germe idéal sphérique de rayon R on peut écrire :

$$\Delta G = 4\pi R^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi R^3 \Delta g_v$$

où  $\gamma$  est la tension superficielle et  $\Delta g_v$  la différence de potentiel chimique  $\mu_S - \mu_L$  du monomère dans la solution et dans le solide. Le tracé de  $\Delta G = f(R)$  est donné par la figure I. 19.



**Figure I. 19.** Evolution de l'enthalpie libre  $\Delta G$  au cours de la formation d'un germe sphérique. Les courbes 1, 2 et 3 correspondent à des concentrations en soluté telles que  $C_1 < C_2 < C_3$

Le rayon au maximum de la courbe  $\Delta G = f(R)$  s'appelle le rayon critique  $R_c$ . Il est en particulier fonction de la sursaturation que présente la solution. Selon cette approche, deux cas de croissance peuvent se présenter :

- 1) Si les nucléi en solution ont un rayon R inférieur au rayon critique  $R_c$  ( $R < R_c$ ), l'augmentation de la taille de la particule est énergétiquement défavorable et ne peut se produire que grâce aux fluctuations aléatoires dans le milieu. La probabilité de croissance est moins élevée que celle de la décroissance : les nucléi tendent à disparaître puisque  $\Delta G$  décroît dans ces conditions.

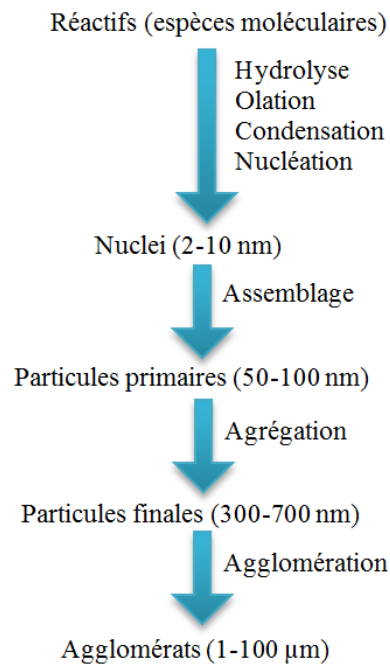
- 2) Par contre, si le rayon des nucléi est supérieur au rayon critique  $R > R_c$ , l'augmentation de la taille devient énergétiquement favorable (diminution de l'énergie libre de Gibbs), la croissance continue et devient irréversible. On peut alors définir le nucleus critique, c'est-à-dire la particule de rayon  $R_c$  pour laquelle l'addition d'un monomère conduit à la diminution de  $\Delta G$ .

Si l'on suppose que la réaction chimique qui conduit à la formation des particules est irréversible, c'est-à-dire ne s'arrête pas à une limite de solubilité, alors la formation de dimères à partir de monomères (ainsi que de trimères à partir de dimères et monomères etc.) est toujours énergétiquement favorable, jusqu'à disparition totale du soluté (courbe 3 de la figure I. 19). Il n'existe alors pas de taille critique dans ce système ou autrement dit, la taille la plus petite est celle d'une molécule. Ainsi, il existe une contradiction entre l'approche de processus irréversible et le processus provoqué par l'écart à un équilibre, comme le sont ceux de la précipitation et la cristallisation classique.

### **B. Le modèle de croissance hiérarchique (Chappell, 1990)**

Selon Chappel et al. (Chappell J.S., 1990), le processus de la nucléation-croissance décrit une succession d'étapes de l'évolution de la taille des particules (fig. I. 20). Le modèle a été établi à l'issue d'une étude menée sur la réaction d'hydrolyse de l'éthoxyde de titane, avec addition d'un inhibiteur : le triol silane (inhibition partielle de la condensation). Différents échantillons de  $TiO_2$  ont été préparés avec des concentrations différentes en triol silane pour remonter à l'évolution de la taille des particules dans le temps. Les résultats ont permis de mettre en évidence une succession d'étapes de croissance après l'hydrolyse. Ces étapes, schématisées sur la figure, se manifestent dans l'ordre suivant : une polymérisation par condensation qui conduit à la formation des nuclei (2 à 10 nm), lesquels forment à leur tour des particules primaires (50 à 100 nm), pour enfin arriver à des particules sphériques (0,3 à 0,7  $\mu m$ ). Les mêmes auteurs ont démontré que la morphologie du produit final de la réaction varie en fonction de la concentration en triol silane utilisé, ce qui a permis de révéler les différentes étapes de la croissance des particules. Avec une même démarche, Zhu et al. (Zhu G., 2014) ont observé la distribution des tailles des nanoparticules de  $ZrO_2$  synthétisées par sol-gel à partir du n-propoxyde Zr (ZnP) dans 1-propanol en présence de diéthanolamine (DEA) comme agent chélatant. Quand le rapport molaire  $[DEA]/[ZnP]$  passe de 2,2 à 1,3 la distribution de la taille des particules évolue du domaine 5,4 - 21,5 nm jusqu'à l'intervalle 7,6 - 51,1 nm.

Le modèle de croissance hiérarchique, bien qu'il parvienne à décrire l'évolution de la taille des particules, manque d'explicitation pour le temps d'induction.



**Figure I. 20.** Etapes de formation des particules par « croissance hiérarchique » lors de l'hydrolyse-condensation des alcoxydes de titane selon Chappell et al. (1990)

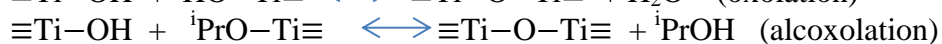
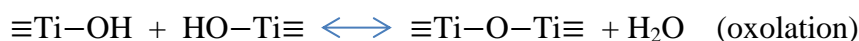
### C. Modèle d'agrégation : Approche Soloviev (2000)

Soloviev et al. (Soloviev A., 2000) ont étudié, par diffusion de la lumière statique (SLS) et dynamique (DLS), l'hydrolyse et condensation du tétraisopropoxyde de titane  $Ti(O^iPr)_4$  (TTIP) en solution dans le 2-propanol. Ils se sont intéressés essentiellement à la période d'induction de la réaction sol gel qui se déroule en 2 étapes : hydrolyse suivie par une condensation selon une réaction d'oxolation et d'alcoxolation :

▲ L'hydrolyse :



▲ La condensation



où  $O^iPr$  représente le groupe isopropoxyle.

### a. Mode opératoire :

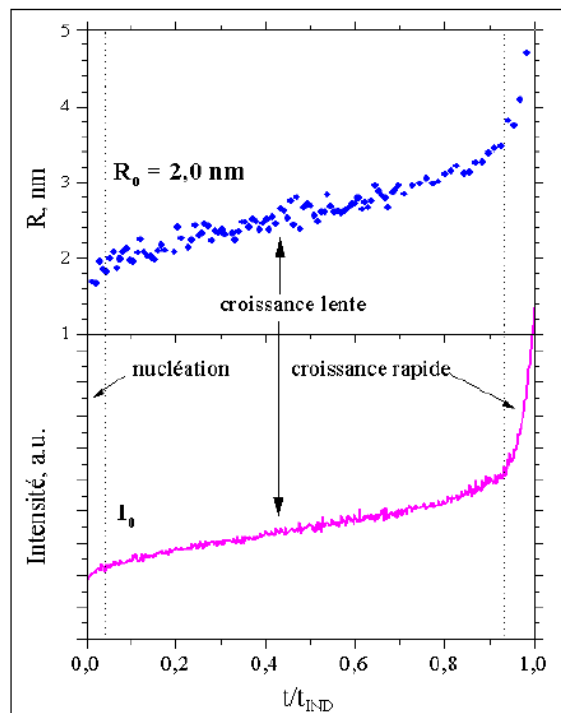
Deux solutions ont été préparées : une solution alcoolique de TTIP et une solution alcoolique d'eau. La solution d'eau étant maintenue en agitation rigoureuse, la solution de TTIP y est introduite au moyen d'une seringue. L'agitation est maintenue 30 secondes après la fin de l'ajout du TTIP. Un prélèvement est effectué et transféré dans une cellule pour le suivi de l'évolution de la croissance de particules par les techniques SLS (Static Light Scattering) et DLS (Dynamic Light Scattering).

Les principaux paramètres étudiés sont :

- ▲ La concentration molaire en TTIP ( $C_{Ti}$ ).
- ▲ Le taux d'hydrolyse  $H = C_{H_2O} / C_{Ti}$ , défini par le rapport molaire des deux réactifs, eau et TTIP.

### b. Mesures cinétiques et principaux résultats :

Les résultats fournis par SLS et DLS permettent de remonter à la taille des particules en solution, d'où, d'accéder aux informations liées à la cinétique de nucléation et croissance. La figure I. 21. présente les variations du rayon moyen  $R$  des particules en suspension et de l'intensité diffusée  $I$  par le milieu réactionnel en fonction du temps normalisé  $t/t_{ind}$  où  $t_{ind}$  est le temps d'induction caractéristique de l'expérience.



Sur la figure I. 21, un signal est récupéré immédiatement après l'injection, d'où la formation instantanée de particules ce qui correspond à la période de nucléation. La variation de l'intensité de la lumière diffusée passe par 2 vitesses :

- ✓ une longue étape de croissance lente à vitesse constante : c'est la formation des oxopolymères ou nucléi d'un rayon de 2 à 4 nm.
- ✓ Au moment où la taille des particules est double de sa valeur initiale, la cinétique du processus augmente et l'intensité ainsi que le rayon des particules croissent de façon exponentielle (croissance rapide).

Le résultat le plus important obtenu lors de ces études est la mise en évidence de la présence de particules en suspension avec un rayon hydrodynamique variant de 2 à 4 nm pendant la période d'induction (fig. I. 21). Ce résultat n'est pas en accord avec toutes les observations antérieures telles que celles de Hartel et al. (Hartel R.W, 1986) et Harris (Harris M.T., 1988). Ces études permettent de définir un temps d'induction  $I_{ind}$  tel que

$$I_{ind} = 5 * I_0$$

avec  $I_0$  signal initial à  $t_0$

Dans ce cas, le temps d'induction est défini par Soloviev et al. (Soloviev A., 2000) comme le moment du changement de mécanisme réactionnel, passage d'une cinétique lente à une cinétique rapide, comme le montre la figure I. 21.

Lors de cette étude, l'influence de la variation de  $C_{Ti}$  et  $H$ , sur le processus de nucléation-croissance a été investigué. Après avoir vérifié que la masse totale de titane se trouve sous forme hydrolysée dès le mélange des 2 réactifs, les auteurs proposent la relation suivante :

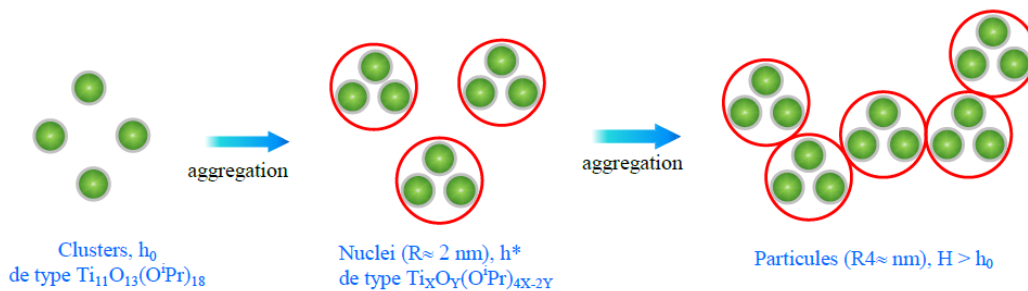
$$t_{ind} \propto C_{Ti}^{-1,5} * (C_{H_2O} - C_{Ti}h_0)^{-4,73}$$

Où  $t_{ind}$  représente le temps d'induction,  $C_{Ti}$  la concentration initiale en titane,  $C_{H_2O}$  la concentration initiale en eau et  $h_0$  le taux de condensation.

Le taux de condensation  $h_0$  est le rapport entre la concentration molaire de l'eau consommée lors de l'hydrolyse initiale et la concentration de TTIP. La précipitation peut effectivement apparaître à condition d'avoir initialement formé des "clusters", c'est dire après un certain nombre de condensations représenté par un taux critique  $h_0$ . Les auteurs ont constaté que la précipitation peut avoir lieu après une durée d'induction finie si  $H > h_0$  ; dans le cas contraire, si  $H < h_0$ , aucun précipité n'est observé. Ces résultats ont amené les auteurs à proposer un processus de croissance en deux étapes : une hydrolyse initiale (formation de clusters) suivie de l'hydrolyse supplémentaire avec condensation (formation de nucléi). La première étape est l'hydrolyse initiale de l'alcoxyde de titane avec un taux de condensation égal à  $h_0 = 1,45$ . La

deuxième étape est l'hydrolyse des groupements de surface (-OR) des nucléi, et leur condensation induisant de ce fait leur croissance.

Finalement, le modèle de croissance proposé par ces auteurs correspond à une cinétique de croissance par un mécanisme d'agrégation des nucléi (fig. I. 22), ce mécanisme étant limité par des réactions chimiques de surface (RLA : Reaction Limited Aggregation) plutôt que par la diffusion brownienne des particules (DLA : Diffusion Limited Aggregation).

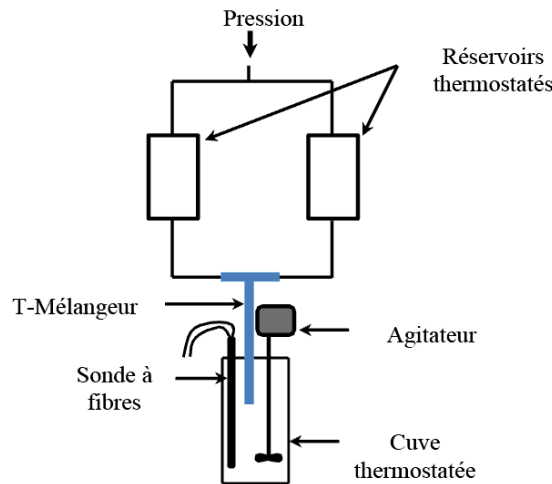


**Figure I. 22.** Schéma du modèle d'agrégation proposé par Soloviev pour l'hydrolyse du TTIP (Tieng S., 2012)

### I. 4. 3. Synthèse du $TiO_2$ par méthode sol-gel à partir du tétraisopropoxyde de titane (TTIP) : Méthode classique

#### A. Réacteur Sol-gel (Rivallin M., 2003)

Rivallin et al. (Rivallin M., 2003) ont mis en place un réacteur pour étudier la cinétique de nucléation-croissance des nanoparticules de  $TiO_2$  lors du processus sol-gel. Ce dispositif expérimental permet de contrôler la température et l'atmosphère de synthèse ainsi que d'assurer un micro-mélange rapide des réactifs. Il dispose d'un agitateur mécanique pour étudier l'influence de l'agitation sur la croissance des nanoparticules de  $TiO_2$ . Le même réacteur est adopté pour la réalisation des travaux de nucléation-croissance des particules de  $ZrO_2$  de ce mémoire.



**Figure I. 23.** Schéma simplifié du réacteur de précipitation sol-gel de Rivallin

La figure I. 23. présente un schéma simplifié du réacteur où 3 principales sections peuvent être distinguées :

1. Réservoirs : il s'agit de deux cylindres en inox à doubles parois qui forment la partie haute du réacteur. Ces parties servent à stocker séparément, temporairement et hermétiquement sous flux d'azote les deux solutions alcooliques du précurseur métallique et de l'eau. Le fluide caloporteur est l'eau dont la température est réglée par un thermostat d'une capacité de 4,5 litres (Haake, DC10K15). Les deux solutions sont injectées dans la partie inférieure du réacteur sous pression de  $N_2$ .
2. Le T à micro-mélange : c'est un élément crucial du réacteur car il permet un temps de micro-mélange compris entre 0,5 et 1,7 millisecondes. Dans ces conditions hydrodynamiques, le temps caractéristique de mélange est plus court que le temps de la réaction sol-gel (plus précisément l'hydrolyse) qui se déroule en quelques dixièmes de secondes (Livage J., 1988). Ce cas de figure se traduit par un nombre de Dāmkholer,  $\tau$ , égal à 1. Le T micro-mélange est un mélangeur statique que les auteurs ont opté à son emploi pour substituer la méthode classique qui est l'injection dans une enceinte agitée mécaniquement (utilisée depuis Soloviev) dans l'optique d'attribuer plus d'homogénéité. Le T mélangeur tel présenté par la figure I. 23. est constitué de deux bras chacun d'un diamètre interne de 1 mm et d'une longueur de 2 cm, et d'une jambe de sortie avec un diamètre interne de 2 mm et une longueur de 20 cm. Les diamètres ont été choisis de manière à avoir le même nombre de Reynolds  $Re$  ( $Re = \frac{4Q\rho}{\eta\pi d}$  tels que  $Q, \rho, \eta$  et  $d$  sont le débit du liquide dans le mélangeur, la masse volumique du solvant, la viscosité dynamique du solvant et le diamètre du canal

respectivement). La forme circulaire de l'intérieur des tubes du T mélangeur induit la formation d'un vortex à l'issue des jets d'entrées tangentiels favorisant ainsi le micro-mélange. En effet, le temps de mélange noté  $t_M$  a été déterminé par Rivallin et al. suite à un suivi colorimétrique de la décoloration d'un mélange acide et base forte en présence d'un indicateur coloré. L'expérience consiste à observer puis mesurer la longueur dans la jambe qui correspond à la décoloration du mélange acide-base, autrement la parfait mélange des deux solutions. Cette longueur  $l$  intervient dans l'expression de  $t_M$  selon la formule suivante :

$t_M = \frac{\pi d^2 l}{4Q}$  , tels que les paramètres de l'expression sont les mêmes définis dans la formule du nombre Re. Ces mesures ont permis à Rivallin et al. (Rivallin M., 2003) de proposer la relation empirique suivante entre  $t_M$  et le nombre de Reynolds :

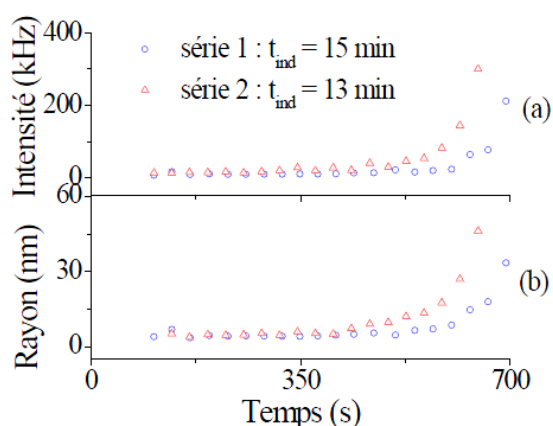
$$t_M = 10,9 - 6,92 \cdot 10^{-4} * Re$$

Dans le régime turbulent ( $Re > 4000$ ),  $t_M$  est comprise entre 4 et 8 ms, valeur inférieure à la première étape de la réaction sol-gel.

3. La cuve de récupération : c'est une enceinte cylindrique en verre à double paroi et à fond plat. Elle a un diamètre interne de de 5,5 cm, et d'un volume total de 250 cm<sup>3</sup>. L'eau qui assure la régulation de la température aux parois des réservoirs circule aussi à contre-courant dans les parois de la cuve. Un emplacement est également réservé à la sonde à fibres optiques que nous détaillerons dans la suite et qui permet d'effectuer des mesures in-situ dans la cuve. Outre que la maîtrise du contrôle de température, l'utilisation d'une sonde in-situ permet d'éviter la contamination par l'humidité lors du transfert de l'échantillon dans la cellule optique pour les mesures classiques.
4. Les électrovannes : elles sont 4 qui se situent en couple en amont et en aval des 2 réservoirs. Chaque couple du même niveau est contrôlé par un actionneur sur un boîtier électrique.

Les expériences menées par Rivallin ont permis de conclure sur la reproductibilité des mesures de nucléation croissance réalisées par le réacteur à T mélangeur. Ces expériences étaient menées sur les particules de TiO<sub>2</sub> dans l'isopropanol en utilisant le tétraisopropoxyde de titane comme précurseur. Sur la figure I. 24., la variation du temps d'induction de deux expériences menées dans des conditions expérimentales semblables est inférieure à 10% ( $\Delta t_{ind}/t_{ind} < 10\%$ ).





**Figure I. 24.** Variation de (a) l'intensité de la lumière diffusée et (b) du rayon des particules durant la période d'induction de la synthèse de  $\text{TiO}_2$  par voie sol-gel. Conditions :  $C_{\text{Ti}} = 0,146 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $H = 2,74$  ;  $T = 20^\circ\text{C}$

### **B. Effet de la température et de la dilution sur la croissance des sols : Benmami et al. 2006**

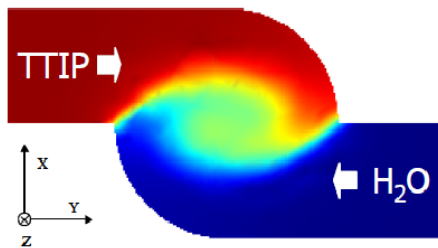
Benmami et al. (Benmami M., 2005 ; Benmami M., 2006) se sont appuyés sur les résultats obtenus précédemment pour étudier l'effet de la température et de la dilution sur la croissance des sols sur la cinétique de nucléation croissance des sols. Les résultats de cette étude peuvent être répertoriés comme suit :

1. La dimension fractale ( $D_f$ ) des particules de  $\text{TiO}_2$  dépendent étroitement de la température. Le temps d'induction diminue avec la température dans le domaine 5 à  $30^\circ\text{C}$ . Les particules s'agrègent dans des structures de faible  $D_f$  qui tend vers 1 à  $T \geq 30^\circ\text{C}$ .
2. Les études en fonction de la dilution des réactifs indiquent que le temps d'induction augmente avec l'augmentation du taux de dilution et que la structure de sol est stable dans un milieu dilué. Une modélisation a été réalisée pour vérifier l'impact de la géométrie des particules ( $D_f$ ) sur leurs cinétiques réactionnelles. Un bon accord a été constaté par les auteurs entre les résultats de la simulation concernant la densité de population des particules et ceux obtenus lors d'essais cinétiques.

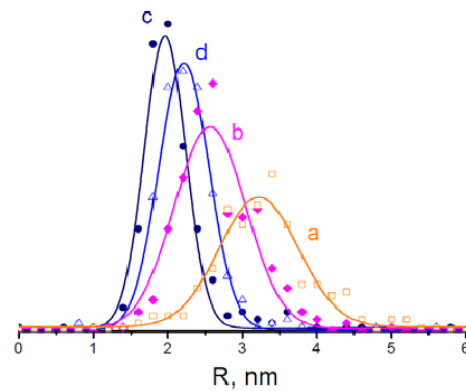
### **C. Influence de l'hydrodynamique du mélange sur la taille des particules et structure des clusters : Approche Azouani et al. (Azouani R., 2009)**

A la suite des résultats obtenus à l'issu des travaux de Rivallin et Benmami, Azouani et al. (Azouani R., 2009 ; Azouani R., 2010) ont utilisé le réacteur à T micro-mélange pour suivre in-situ la cinétique de nucléation-croissance des particules du système TTIP/ $\text{H}_2\text{O}$  par diffusion

de la lumière. Les processus hydrodynamiques d'écoulement du fluide dans le T-mélangeur ont été modélisés ce qui a permis de définir les conditions optimales du fonctionnement du réacteur pour contrôler la distribution de taille des particules. D'ailleurs, le rayon moyen des particules formées lors de l'hydrolyse-condensation, est fonction du régime d'écoulement (fig. I. 25). L'obtention d'une population de nuclei monodisperses est observée pour un régime turbulent de Reynolds  $Re \geq 4400$ . Ce régime correspond à un temps de mélange  $t_M = 8.10^{-3}s$  très inférieur au temps caractéristique de la réaction  $t_{nucl} \approx 10^{-1}s$ . La figure I. 26. présente la distribution d'une population de particules monodisperses de oxo-TiO<sub>2</sub> d'un diamètre de 5 nm qui ont été obtenues pour une valeur optimale de  $Re = 4400$ . D'ailleurs, une meilleure monodispersité correspond à une meilleure qualité du mélange de réactifs, ce qui a été confirmé par simulation.



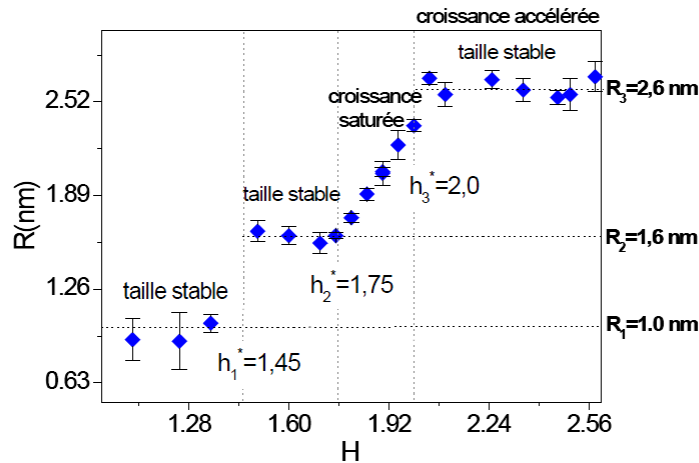
**Figure I. 25.** Schéma présentant l'écoulement turbulent du fluide dans le T mélangeur (Azouani R., 2009)



**Figure I. 26.** Distribution de la taille des particules pour différentes vitesses d'injection des réactifs. Les nombres de Reynolds sont (a) 2000, (b) 3000, (c) 6000 et (d) 8000 (Azouani R., 2009)

Les travaux d'Azouani ont permis de déboucher sur deux principales conclusions :

1. La croissance hiérarchique des clusters des oxo-TiO<sub>2</sub> : les cinétiques de nucléation-croissance du système TTIP/H<sub>2</sub>O par le réacteur à T micro-mélange souligne une croissance hiérarchique de la taille des particules en fonction du taux d'hydrolyse H comme le montre la figure I. 27. et qui permet de distinguer 4 domaines :
  - i.  $H < 1,45$  : domaine I
  - ii.  $1,45 \leq H \leq 1,75$  : domaine II
  - iii.  $1,75 < H \leq 2,0$  : domaine III
  - iv.  $H > 2,0$  : domaine IV



**Figure I. 27.** Evolution de la taille des particules de  $TiO_2$  en fonction du taux d'hydrolyse pour  $1,0 \leq H \leq 2,6$  ( $C_{Ti} = 0,146 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ).  $h^*$  représente le taux d'hydrolyse critique à partir duquel les clusters ou nucléi croissent par condensation via les groupements hydroxyles (Azouani R., 2009)

Pour ces 4 domaines, la taille ainsi que la stabilité des oxo- $TiO_2$  en fonction de H sont différentes. Ces observations étaient la base de la conclusion suivante d'Azouani et al.

2. Nature des clusters d'oxo-alcoxyde de titane : Pour établir une structure des clusters pour chaque domaine, les auteurs se sont basés sur les deux considérations qui succèdent :

- i. le cluster se compose d'un noyau de titane avec des ponts d'oxygène et des groupements terminaux alcoxy
- ii. le rayon du noyau, R, augmente avec l'augmentation du nombre d'atomes de titane,  $N_{Ti}$ , suivant une loi d'échelle approximative  $R \approx (N_{Ti})^{1/3}$ .

Dans ces conditions, le rayon de giration du cluster  $R_r$  peut s'écrire :

$$R_r = A(N_{Ti})^{1/3} + B$$

où A et B deux coefficients qui dépendent du domaine hiérarchique de taille des clusters.

Azouani et al (Azouani R., 2009) ont proposé les structures suivantes :

- i. Pour le domaine I, ils proposent deux structures :  $Ti_{17}O_{24}(O^iPr)_{20}$  baptisé C1 pour un taux d'hydrolyse compris entre 1,1 et 1,35 . Quand H dépasse 1,35 et augmente jusqu'à 1,45, cette structure évolue et s'hydrolyse pour donner naissance à la structure  $Ti_{17}O_{24}(OH)(O^iPr)_{19}$  baptisée C2 qui possède plus de groupement hydroxyles à la surface que le structure C1.
- ii. Pour le domaine II, la structure C2 permet des réactions de condensations via les groupements hydroxyles terminaux. Ces condensations mènent à des structures plus

grandes de taille et plus riches en atomes Ti qui atteignent 85 correspondant à un assemblage de 5 structures C2.

#### **D. Applications : emploi de matériaux élaboré à base d'oxo-TiO<sub>2</sub> pour la dépollution**

##### **a. Elaboration de photocatalyseurs oxo-TiO<sub>2</sub> dopés au Fe pour la dégradation des polluants en phase gazeuse (Tieng S., 2012)**

Le choix du matériau pour cette étude est porté sur TiO<sub>2</sub> dopé à l'ion Fe<sup>3+</sup>. L'élaboration de ce matériau a été réalisée dans le réacteur sol-gel à micromélange à partir des précurseurs tétraisopropoxyde de titane (TTIP) et de l'acétylacétonate de fer (Fe(acac)<sub>3</sub>). L'injection a été réalisée à un Reynolds de 4400. L'activité photocatalytique des nanodépôts des oxo-Fe-TiO<sub>2</sub> sur un support de SiO<sub>2</sub> pour la dégradation de l'éthylène a été étudiée. Les expériences ont été menées dans un réacteur tubulaire à lit fixe. L'efficacité maximale est obtenue pour un photocatalyseur traité à 350°C et dopé à 0,005 at.% en Fe. Toutefois, son activité varie faiblement dans le domaine de température de calcination 350-450°C. L'étude comparative de la performance catalytique avec un photocatalyseur de référence TiO<sub>2</sub>-P25 a montré que le matériau élaboré est 7 fois plus actif que le matériau référence. Cette comparaison tient compte de la différence d'absorption de la lumière excitatrice des deux matériaux. Les paramètres, à savoir le débit et la concentration du polluant sont de plus des facteurs fondamentaux de la cinétique de minéralisation de Fe-TiO<sub>2</sub>.

##### **b. Imprégnation des monolithes ultra-poreux (Bousslama M., 2012)**

Des travaux ont été menés sur l'insertion des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> dans un monolithe d'alumine ultra-poreuse pour l'élaboration de catalyseurs supportés en photocatalyse. Bousslama et al. (Bousslama M., 2011, Bousslama M., 2012) ont démontré que la transformation de la phase anatase de TiO<sub>2</sub> en rutil a lieu à 1100°C. Dans le cas des poudres agglomérées de TiO<sub>2</sub>, cette transformation est significative à 600°C (Azouani R., 2009; Rao C. N. R., 1961 ; Zhang H., 2000) ou même vers 465°C avec une cinétique très lente (Gribb A. A., 1997). Il a été démontré par Bousslama et al. (Bousslama M., 2011) que la présence d'une couche de silice amorphe couvrant les grains d'alumine avec une épaisseur de quelques couches atomiques sépare le TiO<sub>2</sub> du support alumineux et permet ainsi d'augmenter la stabilité de la phase anatase du dioxyde de titane. Cette couche inhibe la diffusion de surface des grains limitant ainsi leurs grossissement qui provoque la transition de la phase anatase vers la phase rutil.

L'étude de l'activité photocatalytique des différents matériaux synthétisés a été réalisée dans un réacteur tubulaire à lit fixe. L'efficacité maximale a été observée dans le cas de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  immobilisées sur un support d'alumine  $\theta$  couvert par une couche de silice traité thermiquement à des températures allant de 500 à 1000°C. La comparaison de la performance photocatalytique de ce matériau avec un photocatalyseur de référence ( $\text{TiO}_2$ -P25) a révélé que le matériau obtenue est deux fois plus actif. Cette étude comparative tient compte de la différence d'absorption de la lumière excitatrice.

**c. Elaboration de matériaux hybrides à base de nanoparticules d'oxo- $\text{TiO}_2$  pour des applications en photoniques (Gorbovyi P., 2011)**

Gorbovyi et al. (Gorbovyi P., 2011) ont élaboré un matériau hybride pHEMA-oxo- $\text{TiO}_2$  (pHEMA, poly(2-hydroxyethyl methacrylate)) avec une séparation efficace de charges induites par lumière. L'élaboration de ce polymère est effectuée selon une nouvelle approche avec une attention particulière à la morphologie de la composante inorganique. Les nanoparticules monodisperses d'oxo- $\text{TiO}_2$  d'une taille  $2R=5.2$  nm ont été synthétisées dans le réacteur au micromélange rapide. L'échange de ligands dans la solution de HEMA aboutit à la formation d'un colloïde stable HEMA-oxo- $\text{TiO}_2$ , où la polymérisation radicalaire se déclenche soit par voie thermique soit par voie photonique. Le matériau hybride ainsi obtenu possède un rendement quantique de séparation de charges photo-induite très élevé (~50%). En outre, le matériau hybride est capable de stocker les électrons photo-induits à une concentration de 10% d'atomes de Ti.

**d. Elaboration des catalyseurs à base d'oxo- $\text{TiO}_2$  dopés au Ag et Au pour dépollution des effluents gazeux dans un réacteur plasma-catalyse (Jia Z., 2014)**

Jia et al. (Jia Z., 2014) ont développé un procédé plasma-catalyse d'élimination de l'acétaldéhyde en utilisant un processus diphasique couplant un catalyseur nano-structuré et à plasma à la pression atmosphérique. L'élaboration du catalyseur nanostructuré a été d'abord étudiée. Puis la performance de dégradation du polluant a été étudiée.

Les nanoparticules monodisperses d'oxo- $\text{TiO}_2$  sont générées dans le réacteur à T-micro-mélange turbulent puis déposées sur des plaques ou des billes de verre comme monocouches nanostructurées. Le dépôt de l'argent et de l'or est réalisé par la réduction des ions sous l'irradiation d'UV-A. La cinétique de croissance photocatalytiques et de la morphologie des nanoparticules ont été étudiés expérimentalement par les méthodes MET, MEB et AFM.

Ensuite l'efficacité du processus de couplage d'une décharge à barrière diélectrique et d'un lit fluidisé d'argent et d'or nanostructurés, pour la dégradation d'un polluant modèle (acétaldéhyde  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ), est réalisée. Dans le même réacteur, sans plasma, aucune dégradation du polluant modèle n'est observé en présence du catalyseur ce qui confirme l'importance du plasma dans l'activation des sites actifs. Par la suite, un lit fluidisé de catalyseurs mixte à base d'Ag et Au déposé sur  $\text{TiO}_2$  exposés au plasma DBD a permis de réduire plus que 97% du polluant à température ambiante avec une puissance injectée au plasma  $< 500 \text{ mW}$  et  $< 150 \text{ J/L}$ .

#### **E. Projection des travaux antécédents sur la synthèse de $\text{ZrO}_2$ par sol-gel (Labidi S., 2015)**

La chimie fondamentale sol-gel pour les alcoxydes métalliques était la thématique de recherche pour plusieurs travaux au cours des décennies passées et est désormais profondément comprise (Brinker C. J., 1990 ; Pierre A. C., 1998 ; Seisenbaeva G. A., 2014). Cependant, le schéma général du mécanisme de nucléation-croissance des particules solides exige plus de vulgarisations, ce qui permettrait un contrôle du processus d'élaboration des matériaux (Yoshimura M., 2006 ; Sasaki T., 2008). En particulier, des études récentes sur la structure et la réactivité des précurseurs moléculaires ont montré que l'hypothèse du processus d'hydrolyse - polycondensation cinétiquement contrôlé s'avère aberrante. Contrairement à ce qui est admis inconsciemment, l'hydrolyse ne s'effectue pas sur des alcoxydes homométalliques de titane ou de zirconium alkoxides via des intermédiaires d'hydroxydes, mais plutôt aboutit directement à des espèces d'alcoxydes oligonucléiques bien définies formées via une hydrolyse-polycondensation en une seule étape. Cette transformation s'accompagne d'une restructuration profonde des oxometalate pendant que la réaction progresse (Kessler V. G., 2009 ; Seisenbaeva G. A., 2008).

Les différents procédés de chimie douce qui ont lieu en phase gaz, liquide ou solide possèdent des éléments communs de la formation des nanomatériaux depuis le précurseur jusqu'au solide, ce qui exige plus d'investigations pour comprendre le mécanisme de transformation (Seisenbaeva G. A., 2014). Plusieurs entités stables thermodynamiquement (clusters) ont été identifiées parmi les espèces d'oxy-alcoxydes de titanium (Rozes L., 2006). La taille de ces clusters est généralement petite ( $\leq 1 \text{ nm}$ ) et elle est dépendante de la précision de la méthode de mesure ou de calcul qui valide leur existence. En parallèle, l'existence d'espèces nanométriques bien définies d'une taille plus élevée (100 – 1000 nm) est prévue (Kessler V. G., 2009). D'ailleurs, les travaux menées au sein de notre équipe et citées plus tôt aux

paragraphe I. 2. 3. confirme ce résultat avec la formation de nanoparticules d'oxo-alcoxydes de titane (TOA) d'une taille de 2,0 ; 3,2 et 5,2 nm (Azouani R., 2007).

L'étape d'induction « classique » du processus sol-gel implique des particules de 5,2 nm qui sont appelées nucléi. Ces clusters de TOA demeurent les seuls exemples répertoriés actuellement et la généralisation de leur mécanisme de nucléation pour les autres oxydes métalliques se présente comme un axe crucial de la science sol-gel.

D'ailleurs, l'objectif d'un partiel de ce projet reprend cette idée en étudiant le mécanisme de nucléation-croissance pour les nanoparticules d'oxo-alcoxydes de zirconium (ZOA). La synthèse de ces espèces (ZOA) par des précurseurs d'alcoxydes métalliques réactifs dans des solvants alcooliques est similaire à celle des particules de TOA. Malgré que peu d'éléments est disponible sur les composés moléculaires de ZOA, le rôle crucial des unités zirconyles tétramériques dans la formation des précipités de  $ZrO_2$  amorphes a été proposé (Clearfield A., 1990). Les clusters de  $Zr_3O(O^iBu)_9(OH)$  ayant une géométrie pratiquement identiques aux entités  $Ti_3O(O^iPr)_{10}$  ont été identifiés (Evans W. J., 1998). Récemment, les clusters moléculaires de  $Zr_4O(O^nPr)_{14}(^nPrOH)_2$  (Spijksma G. I., 2009) et  $Zr_3O(O^iBu)_{10}$  ont été aussi mis en évidence et caractérisés (Spijksma G. I., 2013). Les nanoparticules de ZOA larges de taille formées à partir de ces nano-clusters figurent comme les plus petites unités de zircone solide. Plusieurs groupes ont rapportés sur les plus petites unités structurales synthétisées par sol-gel (Chang C.-F., 2008 ; Davar F., 2013 ; Ehrhart G., 2006 ; Huang W., 2011 ; Soo M. T., 2012 ; Wang J. A., 2001 ; Wu J. C. S., 2000). Cependant, la majorité de ces études se reposent sur l'observation des entités cristallisées obtenues après traitement thermique et qui possèdent une taille comprise entre 5 et 100 nm ce qui ne permet pas d'extrapoler directement sur les unités de base de ZOA. Les nucléi des précipités de zircone amorphe sont d'une taille du domaine 1,3-1,8 nm dépendent du pH et s'associent dans des fractals 2D et conservent leur structure tout au long de la cristallisation (Ivanov V. K., 2014 ; Silva M. C., 1997 ; Zyuzin D. A., 2003 ; Zyuzin D. A., 2004). En parallèle, les cinétiques du procédé nucléation-croissance de la zircone solide élaborée dans un milieu sol-gel demeure sans précédents. La structure de plusieurs espèces oxo ou hydroxo est prévue d'être stable et indépendante de leur voie de synthèse. En outre, ces unités basique d'oxo-alcoxydes métallique définissent les propriétés potentielles du matériau final, y compris dans les dépôts et les massifs solides (Gorbovyi P., 2011 ; Kuznetsov A. I., 2009). La détermination de ces unités élémentaires et le contrôle de leur réactivité est un issu crucial dont la solution permet d'élargir le domaine d'application de la zircone pour le biomédical (Piconi C., 1999), le photonique (De la Rosa-Cruz E., 2001), les revêtements protecteurs (Shane M., 1990) les catalyseurs (Yamaguchi T., Catal. Today 20

(1994) 199) et les cellules solaires (Hoye R. L. Z., Musselman K. P., MacManus-Driscoll J. L., *APL Mater.* 1 (2013) 060701)

## **I. 5. Conclusion**

Cette synthèse bibliographique est une panoplie de données sur la synthèse de biodiesel, la structure et les propriétés d'oxyde de zirconium pur et sulfaté et enfin le procédé sol-gel ainsi que tous les modèles établies pour la compréhension de sa chimie.

Dans la première partie, nous avons avancé les principaux paramètres qui régissent la synthèse de biodiesel par estérification et transestérification à savoir, la température, la nature de l'acide gras ou le triglycéride et notamment le catalyseur qui sera l'oxyde de zirconium sulfaté dans le cas de notre projet. La compréhension du mécanisme d'estérification ou de transestérification est d'importance notable quand elle est couplée à la connaissance des sites actifs de la zircone sulfatée. Ces deux éléments permettent de contrôler les performances catalytiques du catalyseur et donc par la suite optimiser le rendement de réaction de synthèse de biodiesel.

Dans l'objectif d'élaborer un catalyseur nanostructuré efficace, nous présentons les éléments qui régissent la chimie sol-gel. La maîtrise du procédé sol-gel permet de contrôler l'évolution de la taille des particules de  $ZrO_2$  en fonction des paramètres de synthèse et du temps. Ainsi, la maîtrise de ce dernier élément vient consolider l'objectif de synthèse contrôlée de la morphologie et des propriétés de  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  nanostructuré.

Cette présentation théorique insiste, entre autres, sur la présentation des travaux de mes prédécesseurs au laboratoire LSPM qui ont développé les modèles de nucléation croissance et le réacteur à T-micro-mélangeur (Soloviev A., 2000 ; Rivallin M., 2003 ; Benmami M., 2006, Azouani R., 2009) ainsi que des applications sur les matériaux issus de ce réacteur (Teng S., 2012 ; Jia Z., 2013 ; Bouslama M., 2012 ; Gorbovyi P., 2011). Tous les travaux de ces collègues m'ont permis d'abord de réaliser en premier lieu les suivis cinétiques de nucléation-croissance sur les oxo- $ZrO_2$ , puis de développer la nouvelle application sur le matériau nanostructuré  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  comme catalyseur de synthèse de biodiesel.

La suite du manuscrit décrit ma contribution dans l'ensemble des travaux de recherche sur les oxydes métalliques élaborés par sol-gel ainsi qu'une des applications potentielles associées à l'oxyde de zirconium.



## **Chapitre II**

### **Méthodes de caractérisation**

## II. 1. Dispositif expérimental de mesure par diffusion de la lumière :

Le suivi cinétique de nucléation-croissance des sols de  $ZrO_2$  est assuré par la technique de la diffusion de la lumière. Cette technique de mesure est non destructive et permet de réaliser des mesures sans pour autant perturber le milieu réactionnel. Dans le cadre de ce projet, cette technique est couplée à l'utilisation d'une sonde optique composée de fibres monomodales dont les détails seront avancés dans ce paragraphe. Cette configuration offre la possibilité de réaliser des suivis cinétiques en continu et de déterminer la taille des nanoparticules de l'ordre de 1 nm.

### II. 1. 1. Principe de mesure par diffusion de la lumière

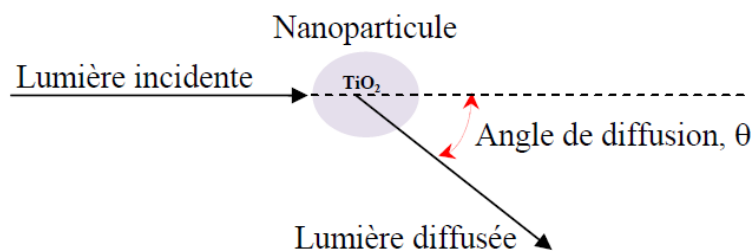
L'emploi de la technique de diffusion de la lumière est restreint à la vérification de la condition de Rayleigh par la longueur d'onde  $\lambda$  de la lumière incidente. Cette condition est traduite par l'inéquation suivante :

$$\frac{2\pi nR}{\lambda} \ll 1 \quad (\text{II. 1})$$

Tel que R : rayon des particules

n : indice de réfraction des particules

Le principe de la diffusion de la lumière est vulgarisé par la figure II. 1.



**Figure II. 1.** Principe de diffusion de la lumière

Nous distinguons deux types de mesures par diffusion de la lumière :

- ▲ La diffusion statique de la lumière (Static Light Scattering, SLS) qui est la mesure de l'intensité de la lumière diffusée par les particules.
- ▲ La diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering, DLS) qui est la mesure du rayon hydrodynamique moyen des particules.

**i. La diffusion statique de la lumière :**

L'intensité diffusée dans la condition de Rayleigh est donnée par la relation de Van De Hulst (Van De Hulst H. C., 1957) :

$$I(\theta) = I_0 \frac{9\pi^2 n_0^4 V^2}{\lambda^4 r^2} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \frac{1 + (\cos \theta)^2}{2} \quad (II. 2)$$

- Avec
- $\theta$  : l'angle de diffusion
  - $I_0$  : l'intensité de la lumière incidente
  - $n_0$  : l'indice de réfraction du milieu
  - $V$  : le volume de la particule
  - $r$  : la distance entre la particule et le point d'observation
  - $m$  : le rapport  $n/n_0$  l'indice de réfraction relatif

Les conséquences de la diffusion de Rayleigh sont les suivantes:

1.  $I \propto \frac{1}{\lambda^4}$  (II. 3)
2.  $I(\theta) = I(\pi - \theta)$  et ne dépend pas de  $R$  (II. 4)
3.  $I \propto V^2$  d'où  $I \propto M^2$  avec  $M$  la masse d'une particule (II. 5)

La dernière conséquence s'explique comme suit : nous posons que la particule est constituée de  $N$  molécules identiques et que l'intensité du champ électrique créé par chacune des molécules est égale à  $E$ . Etant donné que la taille des particules est supposée faible par rapport à la longueur d'onde  $\lambda$ , les ondes diffusées par l'ensemble des molécules sont en phase. Dans cette condition, le champ électrique total  $E_s$ , diffusé par l'ensemble des  $N$  particules est égal à la somme de tous les champs électriques diffusés par chaque molécule ( $E_s = N.E$ ). L'intensité du champ  $E_s$  s'écrit comme suit :

$$I \propto E_s^2 = N^2 E^2 \propto N^2 \quad (II. 6)$$

En tenant compte de la supposition que la densité des particules est homogène en tout point du mélange, le volume  $V$  est proportionnel à  $N$  (II. 5).

Dans le cas de la diffusion de Rayleigh, les particules peuvent avoir des géométries différentes : sphérique, elliptique, ramifiée (fractale), etc. Pour une particule sphérique dense et homogène d'une masse  $M$ , nous avons :

$$I \propto M^2 \quad (II. 7)$$

Pour une seule particule de masse  $m$  et de dimension fractale  $D_f$ , nous avons :

$$m \propto R^{D_f} \quad (II. 8)$$

D'où :

$$I \propto (R^{D_f})^2 \quad (II. 9)$$

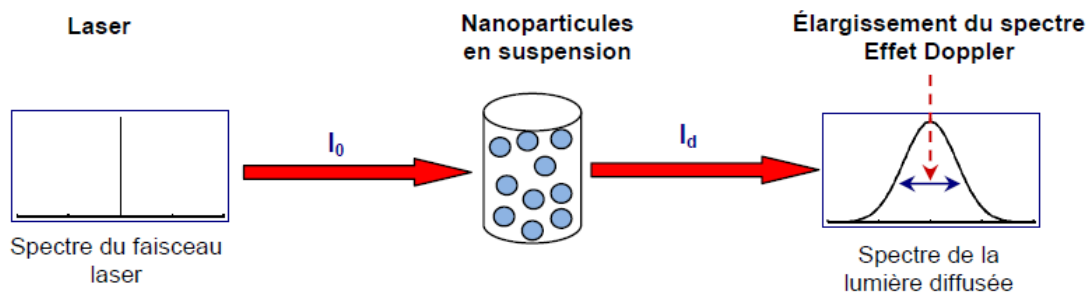
Pour  $D_f = 3$ ,

$$I \propto R^6$$

Vu que l'indicatrice de diffusion de Rayleigh ne dépend pas de  $R$ , il est impossible de mesurer la taille des particules par la technique SLS. Pour cette raison, nous étudions l'élargissement des spectres de lumière diffusée pour calculer la taille des particules par la technique DLS.

**ii. La technique de diffusion dynamique de la lumière, DLS :**

Le principe de DLS consiste à admettre que si les particules possèdent un mouvement brownien dans un milieu donné, le spectre de diffusion de lumière par ces particules s'élargit par effet Doppler. En effet, cet effet dépend de la localisation des particules présentes dans le milieu de diffusion du point d'observation : les particules qui se rapprochent du point diffusent la lumière à une longueur d'onde  $\lambda'$  ( $\lambda' < \lambda$ ) et celles qui s'éloignent diffusent à une autre longueur d'onde  $\lambda''$  ( $\lambda'' > \lambda$ ). La diffusion de la lumière sur l'ensemble des particules résulte de l'élargissement continu du spectre qui est proportionnel au coefficient de diffusion des particules dans le volume d'observation. Le coefficient de diffusion est déterminé graphiquement à partir du spectre de diffusion. La figure II. 2. illustre l'élargissement du spectre de la diffusion de la lumière par effet Doppler.



**Figure II. 2.** Elargissement du spectre de diffusion de lumière par l'ensemble des particules par effet Doppler

Dans un milieu exempt de mouvement convectif, le coefficient de diffusion des particules sphériques est exprimé en fonction du rayon  $R$  par la relation de Stokes-Einstein (Fürth R., 1931 ; Daniels F., 1955) suivante :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \quad (II. 10)$$

Avec  $k_B$  : constante de Boltzman =  $1,3806 \cdot 10^{-23}$  (J. molécule<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>)  
 $T$  : température du milieu de diffusion (K)  
 $\eta$  : viscosité du milieu (Pa. s)

L'élargissement des spectres est donc directement lié à la taille des particules et peut être utilisé pour sa mesure. Pour établir une relation entre le coefficient de diffusion des particules et la forme du spectre diffusé, nous considérons les 3 relations suivantes (Cummins H.Z., 1974)

1. La fonction d'auto-corrélation du champ électrique E

$$G^{(1)}(\tau) = \langle E_D^*(t). E_D(t + \tau) \rangle \quad (II. 11)$$

Où  $\langle \quad \rangle$  indique la valeur moyenne sur l'ensemble et  $\tau$  est le temps de corrélation

2. L'intensité spectrale  $I(\omega)$  reliée à la fonction  $G^{(1)}$  par la relation suivante :

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty G^{(1)}(\tau). e^{i\omega\tau}. d\tau \quad (II. 12)$$

3. La fonction d'auto-corrélation de l'intensité :

$$G^{(2)}(\tau) = \langle I_D(t). I_D(t + \tau) \rangle \quad (II. 13)$$

avec  $I = |E|^2$

Les fonctions  $g^{(1)}$  et  $g^{(2)}$  sont définies par :

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{G^{(1)}(\tau)}{G^{(1)}(0)} \quad \text{et} \quad g^{(2)}(\tau) = \frac{G^{(2)}(\tau)}{G^{(2)}(0)} \quad (II. 14)$$

La fonction d'auto-corrélation du champ électrique diffusé par les particules en mouvement brownien est exprimée par le coefficient de diffusion D par le biais de la relation suivante établie par Pecora et al. (Pecora R., 1964) :

$$g^{(1)}(\tau) \propto \exp(-Dq^2\tau - i\omega_0\tau) \quad (II. 15)$$

Où  $\omega_0$  : la fréquence angulaire de la lumière incidente ( $\omega_0 = \frac{2\pi}{v}$  avec  $v$  la fréquence de la lumière)

$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$  : le transfert de vecteur d'onde de diffusion

A l'aide de la fonction de l'intensité spectrale  $I(\omega)$  (II. 12), il a été prouvé que l'intensité spectrale est une fonction lorentzienne d'une demi-largeur  $\Gamma = Dq^2$ :

$$I(\omega) \propto \frac{\Gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2} \quad (II. 16)$$

Expérimentalement, les mesures par la technique DLS permettent d'accéder à la fonction d'auto-corrélation de l'intensité de la lumière diffusée  $g^{(1)}$  (méthode homodyne). Dans le cas où le volume de diffusion contient plusieurs nanoparticules, l'intensité de la lumière suit une statistique gaussienne et les deux fonctions  $g^{(1)}$  et  $g^{(2)}$  sont liées par la relation suivante (II. 17) de Ziggert et al. (Glauber R.J., 1966) :

$$g^{(2)}(\tau) = |g^{(1)}(\tau)|^2 + 1 \quad (II. 17)$$

Par le biais des relations (II. 17) et (II. 15), nous établissons la relation suivante pour  $g^{(2)}$  :

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + e^{-2\Gamma\tau} \quad (II. 18)$$

En quantifiant la fonction  $g^{(2)}$ , nous déterminons donc le coefficient de diffusion D et par la suite nous remontons au rayon des particules en s'appuyant aussi sur la relation de Stokes-Einstein (II. 10).

Les mesures expérimentales permettent de mesurer la fonction suivante :

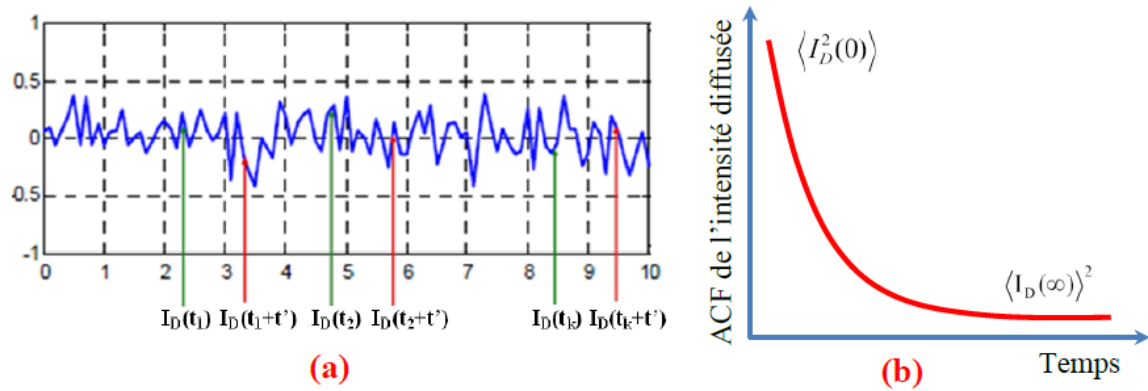
$$\check{G}^{(2)}(\tau) = A + Be^{-2\Gamma\tau} \quad (II. 19)$$

Les constantes A et B dépendent de la cohérence spatiale de la lumière et du temps d'accumulation de la fonction d'autocorrélation, ACF. Nous optons à réécrire la fonction  $\check{G}^{(2)}$  en G pour simplifier la notation.

La valeur de G lorsque  $t' \rightarrow 0$  est égale à  $\langle I_D(0) \rangle^2$ . En effet, lorsque  $t' \rightarrow 0$ , l'intensité à l'instant t est similaire de celle à l'instant zéro. Après un temps suffisamment long ( $t' \rightarrow \infty$ ), la corrélation avec l'instant zéro est devenue inexistante, ce phénomène est la conséquence du mouvement brownien des particules. Dans ce cas, G est égale à  $\langle I_D(\infty) \rangle^2$ . Les constantes A et B dans l'équation (II. 19) dépendent de la cohérence spatiale de la lumière et du temps d'accumulation de la fonction d'autocorrélation.

$$A = \langle I_D^2(\infty) \rangle \text{ et } B = \langle I_D^2(0) \rangle - \langle I_D^2(\infty) \rangle$$

A cause du mouvement aléatoire des particules, l'évolution temporelle de l'intensité diffusée présente une fluctuation comme le montre la figure II. 3. (a). Par la suite, une fonction d'autocorrélation de l'intensité est calculée à l'aide d'un corrélateur. A partir d'une valeur de  $t'$  fixée, le calculateur effectue le produit  $I_D(t) * I_D(t + t')$  à différents instants t. L'opération se répète pour plusieurs valeurs de  $t'$  de plus en plus grand. La figure II. 3. (b) présente l'allure d'une fonction d'autocorrélation d'intensité calculée en fonction du temps.



**Figure II. 3.** Schéma de la fluctuation temporelle de l'intensité diffusée (a) et fonction d'autocorrélation d'intensité en fonction du temps (b). L'échelle de temps de fluctuation dépend du coefficient de diffusion des particules qui est inversement proportionnel à leur rayon

Ordinairement, G est mesurée dans le régime de photocomptage. La lumière diffusée est enregistrée par le photomultiplicateur comme une série d'impulsions correspondant aux photons. Le nombre de photons  $n(t)$  entre  $t$  et  $(t + dt)$  est lié à l'intensité diffusée  $I(t)dt$ . En utilisant le fait que dans le processus gaussien, le moyennage temporel est égal au moyennage sur l'ensemble, nous obtenons ainsi :

$$G(\tau) \propto \lim_{T \rightarrow \infty} \left( \frac{1}{T} \int_0^T n(t) \cdot n(t + \tau) dt \right) \quad (\text{II. 20})$$

Le temps T est le temps d'accumulation qui possède une valeur finie expérimentalement. La précision de G augmente donc avec l'augmentation de T.

Pour pouvoir déterminer les coefficients A et B de l'équation (II. 19) ainsi que le coefficient de diffusion D, nous utilisons une optimisation par la méthode des moindres carrées à l'aide du solveur Excel

### II. 1. 2. Traitement des résultats :

La courbe ACF permet d'accéder à :

- i. L'intensité de la lumière diffusée par l'ensemble des particules, I
- ii. Le rayon hydrodynamique moyen, R
- iii. La structure des particules ou leur dimension fractale  $D_f$  (par l'exploitation des deux grandeurs précédentes I et R)

**i. L'intensité de la lumière diffusée par la technique SLS, I:**

L'intensité de la lumière mesurée dans les conditions de Rayleigh est la somme de toutes les intensités diffusées par chaque particule présente dans le volume de suspension étudiée. L'intensité diffusée est corrélée au moment d'ordre 2,  $\mu_2$ , de la densité de population  $F(m)$ . Considérant  $F(m) dm$  le nombre de particules par unité de volume dont la masse est comprise entre  $m$  et  $(m+dm)$ , alors l'intensité diffusée par la suspension est :

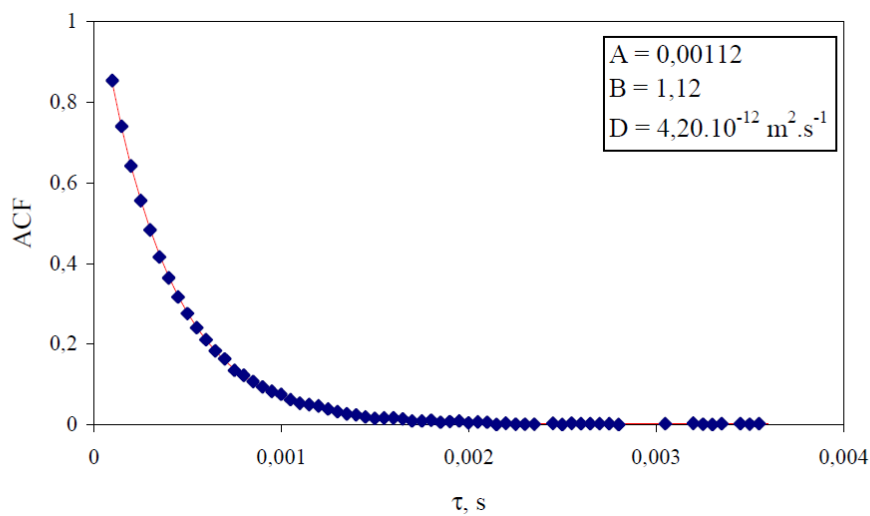
$$I \propto \int_{m_0}^{+\infty} m^2 F(m) dm = \mu_2 \quad (II. 21)$$

L'équation (II. 21) nous permet donc de relier l'intensité mesurée au moment d'ordre 2.

**ii. Le rayon hydrodynamique moyen des particules par la technique DLS, R :**

Le traitement de la courbe ACF à l'aide de l'équation (II. 19), en utilisant la méthode des moindres carrés, permet de déterminer les coefficients A, B et D avec D le coefficient de diffusion. En déterminons la valeur de D et en se basant sur la loi de Stokes-Einstein (II. 10), nous obtenons donc le rayon moyen des particules, R.

La figure II. 4. présente un exemple de la fonction d'auto-corrélation mesurée par la technique DLS pour une suspension de latex polystyrène calibrée d'un rayon  $R = 50$  nm. Les paramètres d'acquisition sont comme suit : un angle de diffusion, un indice de réfraction de l'eau  $n_0$  (à 20°C) et une longueur d'onde  $\lambda$  égaux à 90°, 1,33 et 632,8 nm respectivement.



**Figure II. 4.** Fonction d'autocorrélation de la lumière diffusée par une suspension aqueuse de latex de polystyrène ( $R=50$  nm) à 20°C ( $\eta_{eau} = 1,01. 10^{-3}$  Pa.s) (Rivallin M., 2003)



Dans ces conditions, le coefficient de diffusion donné par l'ajustement de la fonction ACF vaut  $4,22 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ . La valeur calculée du rayon des particules de latex en suspension est donnée par la relation de Stokes-Einstein (II. 10) et elle est égale à  $R = 50 \pm 1 \text{ nm}$  ; ce résultat est en accord avec la fiche technique du fournisseur.

### iii. La dimension fractale des particules, $D_f$ :

A partir des deux mesures SLS et DLS, nous pouvons estimer la structure des particules pendant le temps d'induction via la dimension fractale  $D_f$  (Rivallin M., 2003 ; Soloviev A., 2000). Dès les premiers instants d'hydrolyse-condensation du TTIP, la totalité de la masse du titane se trouve sous forme de sol (M la masse totale des particules formées est constante) (Soloviev A., 2000). Dès lors, la croissance ne se fait que par agrégation.

En considérant également que l'intensité de la lumière diffusée  $I$  (SLS) par une particule est proportionnelle à la masse de la particule au carré et en supposant que le système n'est constitué que de particules identiques de masse  $m$  et de rayon  $R$ , le nombre de particules par unité de volume est  $N_i = \frac{M}{m}$ . L'intensité totale de la lumière diffusée ( $I$ ) par l'ensemble des particules en suspension est alors donnée par la relation suivante :

$$I \propto N_i \propto \frac{M}{m} m^2 = Mm \propto m \quad (\text{II. 22})$$

Une particule fractale de masse  $m$  et de dimension fractale  $D_f$  présente un rayon hydrodynamique  $R$  tel que

$$m \propto R^{D_f} \quad (\text{Schaefer D. W., 1987}) \quad (\text{II. 23})$$

Il en découle alors :

$$I \propto R^{2D_f} \quad (\text{II. 24})$$

Les mesures effectuées par SLS et DLS permettent donc de calculer la dimension fractale à partir de la régression linéaire de la fonction  $\ln(I) = f(\ln(R))$ . La fonction fractale est le coefficient directeur de la droite représentative de cette fonction.

### II. 1. 3. Présentation du montage expérimental de mesure par DLS et SLS :

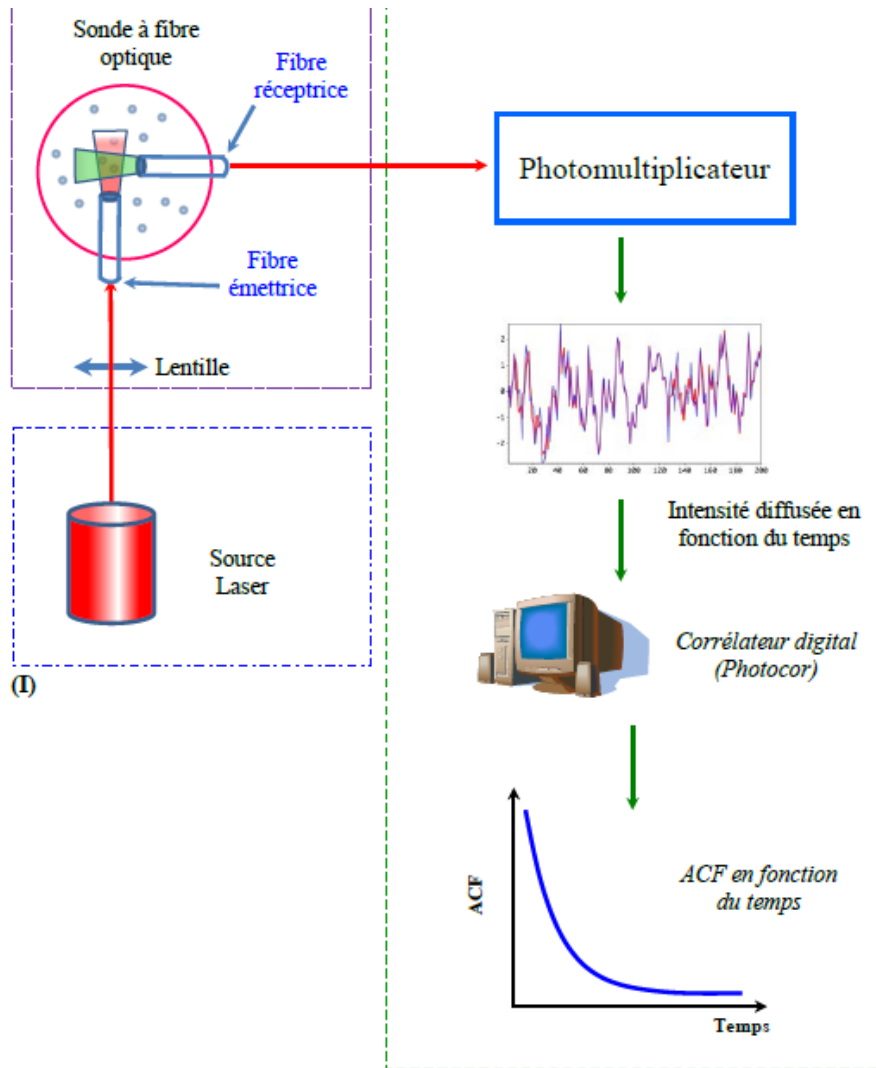
Pour déterminer l'intensité de la lumière et par la suite calculer le rayon hydrodynamique de la particule, tout en se basant sur les équations avancées dans le paragraphe précédent, un dispositif expérimental de mesure est mis en place et est composé de 3 principales parties :

- i. La source de la lumière incidente
- ii. Le bloc d'acquisition du signal diffusé
- iii. Le dispositif de mesure de la lumière diffusée

La figure II. 5. présente le schéma de ce montage où les 3 parties sont bien distinguées.

Dans ce qui suit, nous présentons les spécifications de chaque partie du montage expérimental adopté lors de notre projet.

- i. La source :** nous nous acquittons d'une source laser de type Cube 640-40 Circular (Coherent) d'une longueur d'onde de 640 nm et d'une puissance 40 mW
- ii. Le bloc d'acquisition du signal :** il comprend un photomultiplicateur, un amplificateur, un discriminateur, un corrélateur digital de 48 bits 288 canaux Photocor-PC2 et un ordinateur pour l'enregistrement et le traitement des données via le logiciel Photocor Instruments.



*Figure II. 5. Schéma du dispositif expérimental pour la mesure de DLS et SLS en configuration par les fibres optiques*

**iii. Le dispositif de mesure de lumière :** la technique DLS et SLS est utilisée sous 2 configurations :

- la méthode classique où le milieu de diffusion est une cuve de mesure
- les fibres optiques : c'est la configuration déployée lors des mesures réalisées dans ce projet. Cette configuration a été mise en place et développée par Rivallin et al. (Rivallin M., 2003) (Fig. II. 4). La méthode des fibres optiques sera développée dans la section du montage expérimental du chapitre III où nous présentons les résultats des mesures DSL et SLS sur les sols des particules de  $ZrO_2$ .

- **La méthode classique :**

Dans cette configuration l'échantillon est introduit dans une cellule en verre transparent. Le faisceau laser préalablement focalisé avec une lentille traverse la cellule de l'échantillon pour être par la suite diffusé à 90°. Une lentille en aval permet de collecter la lumière diffusée pour être focalisée sur le diaphragme du photomultiplicateur. L'ensemble du bloc d'acquisition permet de transformer le signal reçu en une courbe d'une fonction d'autocorrelation (ACF). Une courbe (ACF) permet d'évaluer qualitativement et quantitativement la solution des nanoparticules. Qualitativement, une décroissance rapide de la courbe ACF est caractéristique d'un mélange de particules monodisperses alors qu'une décroissance lente dénote d'une polydispersité du mélange. Quantitativement, chaque courbe ACF cumulée pour chaque minute de mesure, permet de remonter à la valeur du rayon moyen des particules, R. La méthode classique n'est pas utilisée lors des mesures effectuées lors de ce projet.

## **II. 2. Spectroscopie Raman :**

Les spectres sont mesurés en utilisant le micro-Raman haute résolution HR800 (JobinYvon Horiba) avec une résolution spatiale et spectrale de  $\approx 5 \mu\text{m}$  et  $0,25 \text{ cm}^{-1}$  respectivement. La lumière diffusée est collectée par une caméra CDD Peltier-cooled dans la configuration de rétrodiffusion. La plupart des mesures ont été effectuées à 488 nm en utilisant le laser à argon ionisé.

## **II. 3. Diffraction des rayons X (DRX)**

Les clichés de diffraction RX sont acquis via un diffractomètre Equinoxe 1000 de chez INEL. La radiation utilisée  $\text{CoK}\alpha_1$  ( $\lambda=1.788976 \text{ \AA}$ ). Le détecteur est bien courbe permettant de visualiser en même temps une large fenêtre d'angles de diffraction  $2\theta$ . Nos mesures sont réalisées à un angle d'incidence de  $5^\circ$ .

## **II. 4. Analyse thermique (ATG/ATD)**

L'analyse thermogravimétrique-thermodifférentielle (ATG/ATD) est réalisée en utilisant un thermoanalyseur SETARAM TG92, dans une gamme de températures entre 50 et  $1200^\circ\text{C}$  avec une pente de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  sous air ou  $\text{O}_2$ .

## **II. 5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

Les images de microscopie électronique à balayage présentées dans ce manuscrit sont réalisées sur un microscope de type Zeiss Supra 40VP avec une tension d'accélération de 1-30

kV. Pour les supports en alumine ou en plaques de verre qui ne sont pas conducteurs, des dépôts de carbone de 6 à 20 nm d'épaisseur sont réalisés par un système de revêtement *Precision Etching Coating System* de chez Gatan ( $E_{el}=9$  keV) avant le passage en imagerie. La résolution du MEB-FEG (MEB équipé d'un canon à effet de champ) est de 2 nm.

## **II. 6. Microscopie Electronique à Transmission (MET)**

Le microscope en transmission utilisé dans ce travail est un JEOL 2011 équipé d'un filtre GIF 2000 de chez Gatan. Les observations ont été faites avec une tension d'accélération de 200 kV. Les échantillons sont broyés et mis en suspension dans un solvant polaire (acétone) avant d'être déposés à la surface d'une grille d'observation en cuivre recouvert d'un film de polymère et de carbone (quelques nanomètres).

## **II. 7. Mesure de surface spécifique BET :**

Cette méthode non destructive est basée sur la détermination du volume gazeux nécessaire pour former, à la température de l'azote liquide, une monocouche de gaz à la surface de l'échantillon. La détermination du volume gazeux adsorbé est effectuée selon le formalisme de Brunauer, Emmet et Teller (BET). La mesure de surface spécifique est effectuée via un appareil automatique BET COULTER SA3100 par adsorption d'azote. Les échantillons ont subi un dégazage pour 1h30 sous balayage d'azote ou de l'hélium à 150°C. La précision des mesures est de l'ordre de 3%.

## **II. 8. Analyse élémentaire par ICP-OES :**

L'analyse élémentaire est effectuée par un spectromètre d'émission optique couplé à plasma inductive (Inductive Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometer, ICP-OES). L'appareil utilisé à ce propos est iCAP 6000, ayant une résolution optique  $< 0,02$  nm. Le spectromètre est doté d'un polychromateur avec montage optique de type Echelle purgé et thermostaté à 38°C. La gamme spectrale est comprise entre 193 et 900 nm. Le détecteur RACID<sup>TM</sup> est de type CID et le générateur est RF 27,12 MHz. L'iCAP 6000 permet le contrôle direct par le logiciel iTEVA<sup>TM</sup>.

L'analyse se fait en matrice aqueuse. L'étalonnage se fait par des solutions multiéléments CLARITAS PPT, de concentration 10 ppm en éléments dans une matrice H<sub>2</sub>O/HF/HNO<sub>3</sub>. La précision de la concentration est de 0,05 ppm et elle est vérifiée par SPEX Certi Prep. La limite de détection est  $< 4,5$  ppb. Le temps d'exposition est de 2 min.

## **II. 9. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)**

Un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier FTIR de type « Nicolet 6700 FTIR Advanced Gold » est employé pour réaliser les spectres IR des espèces présentes dans le milieu d'estérification, à savoir l'acide carboxylique et l'ester correspondant. Les spectres d'absorbances sont obtenus par normalisation des spectres d'absorbance des espèces réactives par rapport à celui du solvant (méthanol).

Les spectres d'absorption sont acquis dans les conditions suivantes :

- ✓ Une source Infrarouge
- ✓ Un détecteur Deuterated Tri Glycine Sulfate DTGS-KBr
- ✓ Une séparatrice  $\text{CaF}_2$
- ✓ Une entretoise d'une épaisseur de 0,2 mm.
- ✓ Nombre d'interféromètres : 32
- ✓ Résolution : 4,000
- ✓ Interpolation : 1 niveau
- ✓ Fréquence laser :  $15798,3 \text{ cm}^{-1}$
- ✓ Apodisation : utilisation de la fonction Happ-Genzel
- ✓ Correction de phase : Mertz
- ✓ Vitesse de miroir : 0,4747
- ✓ Ouverture : 50,00
- ✓ Gain : 2,0

## **II. 10. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier à Réflectance Diffuse (DRIFT)**

Pour analyser la structure des espèces présentes à la surface des catalyseurs, la spectroscopie DRIFT est adéquate. Le DRIFT utilisé est Shimadzu IR-Prestige. Il est doté d'une source de lumière en céramique de haute énergie, un détecteur DLATGS haute sensibilité et une séparatrice constituée d'un film en Germanium déposé sur KBr.

## **Chapitre III**

# **Etude du processus de nucléation-croissance des nanoparticules d'oxyde de zirconium élaborées par sol-gel**

### III. 1. Introduction

La chimie du sol-gel est une piste de recherche à l'origine de plusieurs travaux qui ont permis de comprendre plus d'éléments sur les mécanismes de formation des nanoparticules (Brinker C. J., 1990 ; Pierre A. C., 1998). Néanmoins, la cinétique du processus de nucléation-croissance des oxydes métalliques nécessite encore plus d'approfondissement. D'ailleurs, ce processus est d'une importance notable vu que les propriétés des nanomatériaux sont étroitement liées de la taille, la morphologie, la concentration et la dispersité des nanoparticules qui les caractérisent (Sasaki T., 2007). Comme il était déjà détaillé dans le paragraphe I. 4. 2., plusieurs hypothèses étaient avancées pour expliquer le mécanisme d'hydrolyse – condensation, s'il s'agissait de deux étapes bien distinctes ou simultanées. D'ailleurs, il a été démontré que l'hydrolyse n'affecte pas des alcoxydes homométallique de titanium ou de zirconium pour former des hydroxydes mais plutôt le mécanisme sol-gel. Ceci permet de produire des espèces appelées oxo-alcoxyde oligo-nucléïques suivant une seule étape d'hydrolyse-condensation qui affecte les molécules du précurseur (Kessler V. G., 2009 ; Nikonova O. A., 2011 ; Seisenbaeva G. A., 2008). Dans l'objectif de comprendre la chimie du processus hydrolyse condensation, notre groupe de recherche s'est lancé dans l'étude cinétique de nucléation croissance des nanoparticules de  $TiO_2$ . Il a démontré la formation de clusters stables d'oxo-alcoxydes de titanium de taille 2,0, 3,2 et 5,2 nm et qui sont issus d'une réaction hydrolyse-condensation entre les molécules de tetra-isopropoxyde de titanium (TTIP) et l'eau (Azouani R., 2007). Cet exemple de particules d'oxo-alcoxydes de titanium demeure le seul à être répertorié en littérature et donc une étude d'élargissement du modèle de formation des ces espèces est d'une importance majeure. Cette importance est issue de la base fondamentale fournie qui permet la compréhension de l'évolution des particules dans le milieu de synthèse, et donc mieux contrôler ses propriétés.

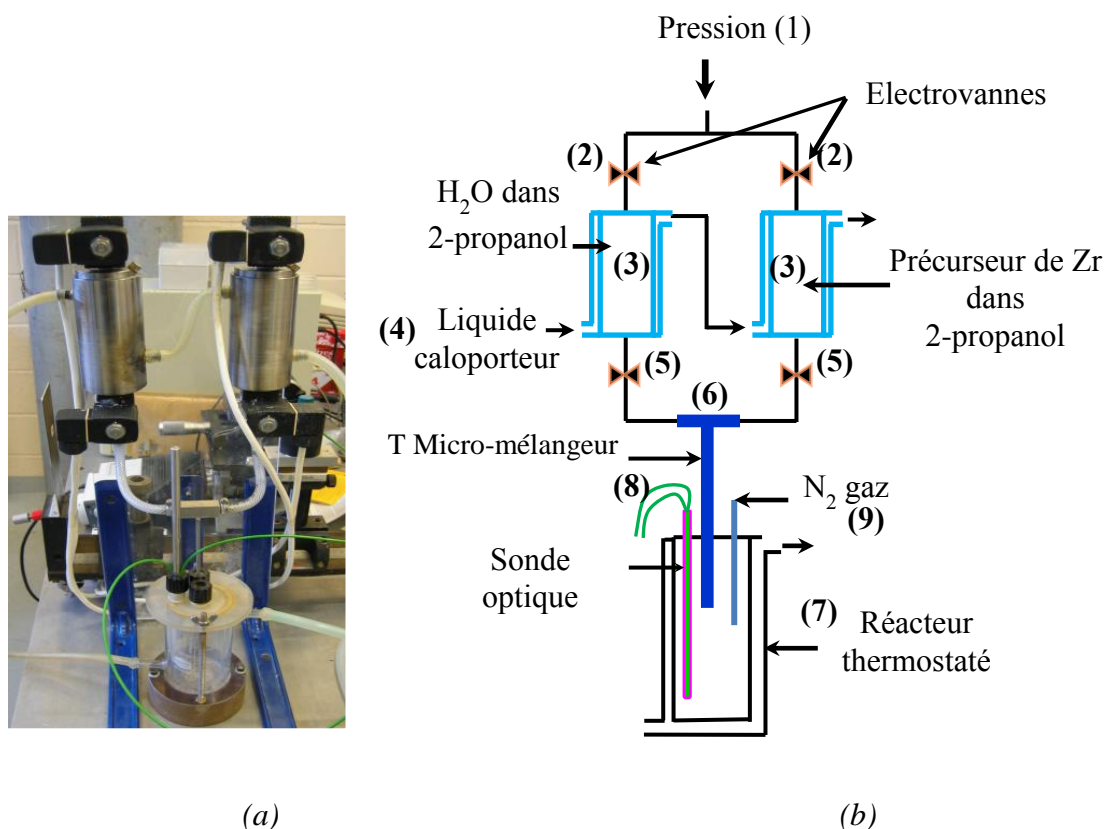
Ce chapitre est voué à l'étude de la réaction hydrolyse-condensation entre les précurseurs de zirconium et l'eau dans un alcool. Le mécanisme de nucléation-croissance permet de suivre l'évolution de la taille des particules au cours du temps en fonction des conditions de synthèse et donc par la suite cerner le chemin évolutif des nanoparticules d'oxo-alcoxydes de zirconium. Dans cet optique, un réacteur à T-micromélange monté par notre groupe de recherche et qui a été dédié à la synthèse des oxo-alcoxydes de titanium (TOA) sera repris pour effectuer la synthèse des nanoparticules d'oxo-alcoxydes de zirconium (ZOA). La technique de diffraction dynamique de lumière (DLS) permettra de réaliser les cinétiques de nucléation-croissance en fonction des paramètres de synthèse qui seront principalement le



taux d'hydrolyse  $H$  et la concentration du précurseur de zirconium  $[Zr]$ . Evidemment, la monodispersité sera le premier élément à être validé vu que les conclusions sur les cinétiques de nucléation-croissance ne pourraient être faites qu'à la base d'un milieu formé de nanoparticules de taille homogène.

### III. 2. Réacteur à T-micro mélange :

Les travaux de Rivallin et al. (Rivallin M., 2003 ; Rivallin M., 2005) ont donné suite à la mise en place d'un réacteur de précipitation pour le processus sol-gel nommé « réacteur à T-micro-mélange ». Cette étude faisait l'objet du paragraphe I. 4. 3. La figure III. 1 reprend une schématisation détaillée des différentes composantes du réacteur, accompagnée d'une photo réelle. Dans cette partie, nous détaillons le mode de fonctionnement du réacteur en vue de réaliser une injection permettant de synthétiser des nanoparticules d'oxo-alcoxyde de zirconium (ZOA).



**Figure III. 1.** Photo (a) et schéma (b) du réacteur à T micromélange pour procédé sol-gel

Pour l'élaboration des nanoparticules d'oxo-alcoxydes de zirconium (ZOA), ce réacteur est utilisé selon les conditions optimales d'injection suivantes :

- La température des solutions stockées aux deux réservoirs est maintenue à 20,0 °C
- Une pression de 4 bars qui maintient un nombre de Reynolds,  $Re$  égal à 6000 (Azouani R., 2010) au niveau des deux alimentations et la manche de sortie
- Une vitesse d'injection correspondante de  $10 \text{ m.s}^{-1}$  pour les deux solutions réactives
- Ces conditions opératoires hydrodynamiques imposent un temps de micromélange de l'ordre de 3 à 5 ms (Azouani R., 2010). Ceci correspond à un temps de mélange inférieur au temps de réaction du processus hydrolyse-condensation
- D'où, un nombre de Damköhler,  $Da=1$ , qui minimise la polydispersité des nanoparticules produites.

Pour aboutir à l'élaboration des nanoparticules de ZOA, le mode opératoire détaillé par la suite sera adopté pour tous les essais.

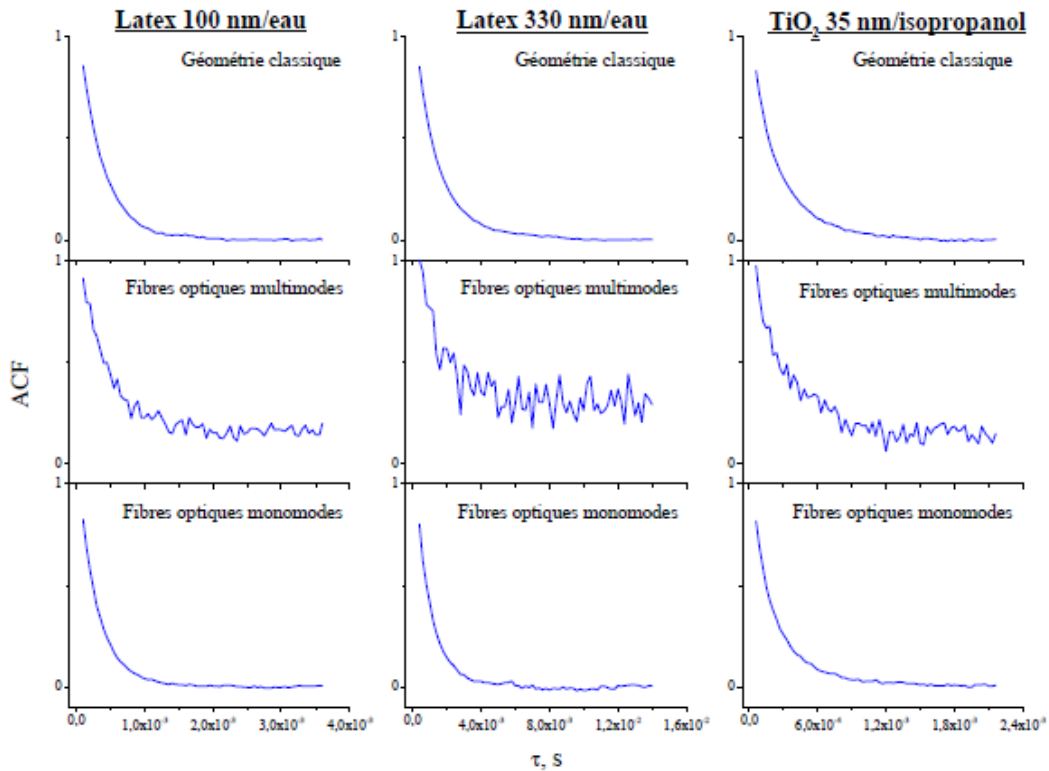
Les solutions du précurseur de zirconium et de l'eau dans le solvant approprié sont préparées dans une boîte à gants LABstar MBraun sous flux de  $N_2$  Alphagaz 1 ( $H_2O \leq 1 \text{ ppm}$ ) AirLiquide où le taux d'oxygène et d'eau sont contrôlés (teneur en vapeur de  $H_2O$  inférieure à 5 ppm). La teneur résiduelle en  $H_2O$  dans les alcools correspond à un taux d'hydrolyse de 0,07 dans les conditions standards (100 mL de volume réactionnel avec une concentration en Zr égale à  $0,15 \text{ mol. L}^{-1}$ ). Pour éviter toute contamination d'eau provenant du solvant, le flacon d'alcool utilisé est préservé en boîte à gants avec tous les autres réactifs, et utilisé pour un délai maximum de 4 semaines après son ouverture. Les deux solutions de Zr et  $H_2O$  sont préparées au départ dans deux béchers sous agitation magnétique à 300 rpm pendant 5 min puis sont transvasées dans deux seringues en verre LuerLock d'un volume de 50 mL équipées chacune d'une aiguille à la sortie. Les deux seringues sont hermétiquement fermées au niveau des aiguilles à l'aide d'un septum avant de les faire sortir de la boîte à gants. Chaque solution est injectée au réservoir correspondant (3) maintenu à 20°C à l'aide d'un cryostat (HAAKE, DC10k15) utilisant l'eau comme liquide caloporteur (4) (qui régularise au même temps la température de la cuve (7)). Le transvasement des solutions dans les réservoirs se fait en contre courant avec le  $N_2$  (le même gaz d'injection) tout en maintenant les électrovannes (2) ouvertes et (5) fermées. A la fin de l'introduction des solutions aux réservoirs, la pression d'injection est ajustée à 4 bar. L'ouverture des électrovannes (5) permet d'envoyer les deux solutions aux entrées du T-micro-mélangeur (6). Cette partie du réacteur permet d'avoir un nombre  $Da \approx 1$  et d'assurer un mélange avec une monodispersité optimisée (Azouani R., 2010). Le mélange des deux solutions est envoyé vers le réacteur thermostaté (7). Un flux d'azote continu à 0,5 bar assuré par l'entrée (9) permet de confiner le sol des nanoparticules

de ZOA sous une atmosphère inerte exempte d'eau. Le suivi de l'évolution de la taille des particules est assuré par une sonde monomodale (8) dans le réacteur et se fait après l'injection. La présentation de cette sonde sera détaillée dans le paragraphe suivant. La difficulté de mise en place des fibres sur la sonde dans le même plan pour assurer le croisement des axes optiques (90°) ainsi que leur fragilité ont conduits à améliorer l'ergonomie de son emplacement dans le réacteur, afin de prolonger sa longévité.

### **III. 3. Dispositif expérimental de mesure optique par diffusion de la lumière (DLS et SLS) – sonde monomodale**

Lors de l'explication de la technique de diffusion de lumière dans le chapitre II, nous avons cité qu'il existe deux configurations de dispositif optique de mesure de lumière : la méthode classique déjà présentée et la méthode des fibres optiques monomodales spécifique à ce projet. D'abord, pour comprendre les raisons qui ont aboutit à la mise en place de la configuration des fibres optiques, il faut bien préciser les éléments qui font de cette méthode classique un choix inadéquat pour les mesures cinétiques de nucléation-croissance. En effet, le prélèvement par la méthode classique conduit à la perturbation du milieu réactionnel. Cette perturbation conduit à la perte du contrôle de l'humidité, de la température et de l'homogénéité du milieu réactionnel. Ces raisons ont mené à la mise en place de la sonde à fibres optiques monomodales par Rivallin (Rivallin M., 2003).

L'ensemble des travaux sur les mesures par les fibres optiques (Falciai, 1986 ; Brown, 1987 et 2001 ; Rička, 1993 ; Dhadwal, 1993 ; Gisler, 1995), ont montré les avantages de l'utilisation des fibres optiques par rapport aux dispositifs classiques pour les mesures par DLS, et en particulier ceux des fibres optiques monomodales qui conservent la cohérence du faisceau lumineux à partir d'un faisceau laser et offrent un rapport signal sur bruit maximum. Afin de confirmer la possibilité d'emploi de la sonde, présentée au paragraphe précédent, pour les mesures par diffusion de la lumière, trois types de particules et deux solvants ont été testés par Rivallin et al. (Rivallin M., 2003): des billes de latex de 100 et 330 nm de diamètre (Sigma) dans l'eau, ainsi qu'un sol de dioxyde de titane d'environ 35 nm de diamètre, précédemment synthétisé au laboratoire, dans l'isopropanol. La densité des particules en suspension est choisie suffisamment importante pour avoir un signal assez fort et suffisamment faible pour ne pas engendrer de diffusion multiple. Les essais ont été réalisés à la température de 20°C. Les ACF obtenues à partir des trois types de particules en utilisant les méthodes classiques, avec fibres optiques multimodes puis monomodes, de diffusion de la lumière sont présentées sur la figure III. 2.



**Figure III. 2.** Fonctions d'autocorrélation de différentes suspensions de particules : comparaison des méthodes de mesures à 20°C (Rivallin M., 2003)

L'efficacité du couplage faisceau laser avec les fibres optiques, c'est-à-dire la proportion de l'intensité lumineuse qui est transmise aux fibres, est d'environ 80 % pour les multimodes et 20 % pour les monomodes. Cependant, dans toutes les conditions expérimentales testées, on obtient un rapport signal sur bruit plus important avec les fibres monomodes qu'avec la méthode classique et plus important en monomode qu'en multimode. Les tailles moyennes mesurées avec les sondes sont aussi en accord avec celles mesurées par la méthode classique (tableau III. 1.).

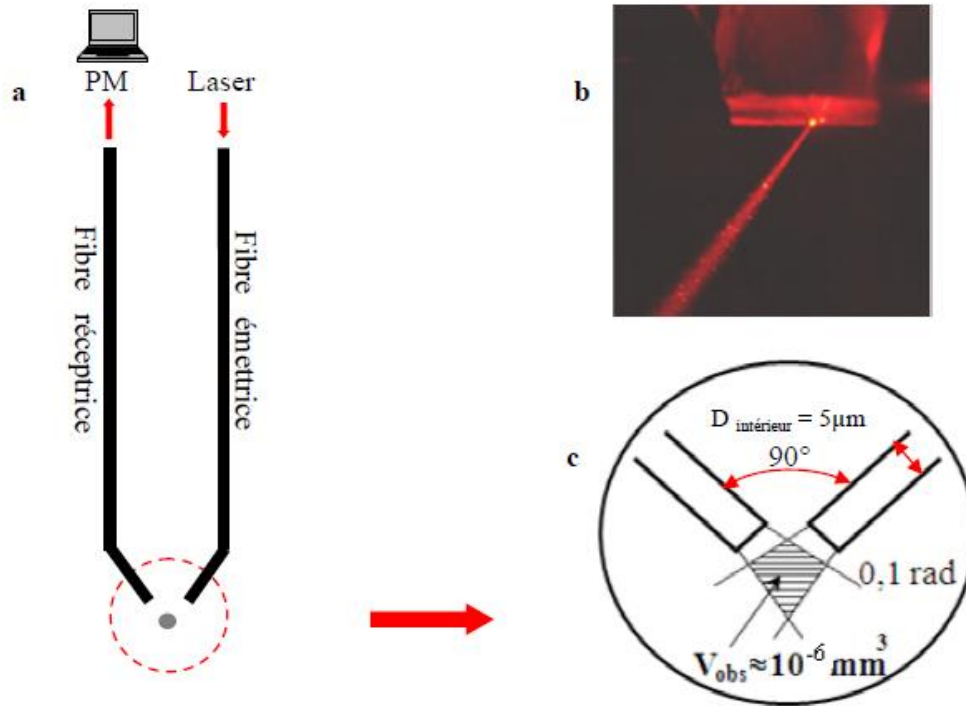
**Tableau III. 1.** Comparaison des rayons mesurés avec les 3 dispositifs pour différentes suspensions de particules à 20°C

Configuration de mesure	Latex/Eau R=50 nm	Latex/Eau R=165 nm	TiO <sub>2</sub> /isopropanol R=17-18 nm
R par géométrie classique (nm)	50,2	178,9	17,4
R par fibres multimodales (nm)	49,4	180,0	20,1

<b>R par les fibres monomodales (nm)</b>	49,4	176,3	18,1
------------------------------------------	------	-------	------

En raison du meilleur rapport bruit sur signal obtenu avec les fibres optiques monomodes par rapport aux multimodes, notre choix s'est donc porté sur les fibres optiques monomodes SMC-A630B, SEDI. Comme le montrent la figure III. 2. et le tableau III. 1., nous sommes désormais capables de mesurer in-situ la taille des particules et l'intensité de la lumière diffusée par ces dernières à l'aide de notre sonde à fibres optiques en milieu stagnant.

La méthode avec fibres optiques permet de substituer les lentilles de la méthode classique moyennant les fibres émettrice et réceptrice SMC- A630B, SEDI. La source le faisceau laser est focalisé dans la fibre émettrice grâce à un adaptateur pour fibre optique (Newport, objectif : M - 5x ; 0,10). L'emploi de cette sonde « home-made » permet de réaliser des mesures in-situ dans le réacteur sans perturber le milieu réactionnel et dès les premiers instants du procédé sol-gel. Cependant, nous notons le caractère délicat de la mise en place de fibres multimodes (100  $\mu\text{m}$  de diamètre de cœur et ouverture numérique  $\alpha = 0,3$ ) et surtout monomodes (5  $\mu\text{m}$  de diamètre de coeur ;  $\alpha = 0,1$ ) car il faut réaliser une coupe des fibres de bonne qualité et perpendiculaire à l'axe optique et s'assurer du croisement des axes optiques des deux fibres. Le faisceau laser est introduit dans la fibre optique émettrice à l'aide d'un adaptateur pour fibre optique (Newport). La sonde peut alors être plongée dans la suspension de particules afin de suivre in-situ l'intensité de la lumière diffusée par le milieu, et le rayon hydrodynamique moyen de la population. Cette sonde remplace le système optique lentilles - diaphragmes - cellule optique de la configuration classique de mesure de la lumière. Le principe de la sonde est présenté par la figure III. 3.



**Figure III. 3.** Schéma de la sonde à fibres optiques : (a) positionnement des fibres optiques sur la sonde, (b) photo de la sonde optique en service et (c) alignement des fibres optiques à l'endroit de mesure de la sonde

Il s'agit donc d'une sonde optique monomodale composé d'une tige cylindrique en inox sur laquelle les deux fibres optiques se positionnent sur le même plan formant un angle de  $90^\circ$ . Le montage étant manuel, la vérification de l'angle de croisement des deux fibres se fait via l'étalonnage par une solution de latex formée de particules d'un rayon moyen de 50 nm. Les extrémités des deux fibres forment un volume d'observation ( $V_{\text{obs}}$ ). La figure III. 3. présente les détails de la sonde à fibres optiques employée lors des suivis cinétiques de nucléation – croissance.

Un autre avantage de la sonde optique est le volume de mesure réduit à  $10^{-6} \text{ mm}^3$  environ ce qui pousse les limites des phénomènes de diffusion multiple de la lumière rencontrés avec la méthode classique. Plusieurs études ont montré l'efficacité de cette sonde en substitution à la méthode classique (Brown R. G. W., 1987 ; Brown R. G. W., 2001 ; Rička J., 1993 ; Dhadwal H. S., 1993 ; Gisler T., 1995). Les courbe ACF sont acquises à la suite d'un enregistrement automatique du signal reçu lors de 60 s ce qui permet de rejeter facilement les phénomènes indésirables pouvant fausser les résultats tel que l'introduction d'impuretés dans le volume  $V_{\text{obs}}$  ce qui mène à l'explosion de l'intensité de la lumière diffusée. Ce mode d'acquisition du

signal permet d'avoir un bon rapport signal-bruit de fond même pour les petites particules ( $R \approx 1$  nm). Le signal est cumulé dans la limite de la durée de la stabilité de la taille des clusters. Les séries de mesures sont limitées à 48h de mesures. Au-delà de cette limite, la contamination du milieu réactionnel par l'humidité atmosphérique devient incontrôlable.

### III. 4. Le suivi cinétique de nucléation croissance par Diffraction Dynamique de Lumière (DLS)

#### III. 4. 1. Monodispersité des nanoparticules de ZOA :

Nous rappelons que cette partie du manuscrit traite les essais d'élaboration de sols d'oxo-ZrO<sub>2</sub> puis de suivi cinétique de nucléation croissance passant par l'optimisation du couple (précurseur-alcool) pour maximiser la monodispersité du mélange. Ainsi, un ensemble de réactifs a été employé. Le tableau suivant (tableau III. 2.) regroupe ces réactifs ainsi que leurs spécifications.

*Tableau III. 2. Spécifications des réactifs utilisés lors de l'élaboration des nanoparticules de ZOA*

Réactif	Spécifications
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Distillée, déminéralisée et filtrée 2 fois par un filtre à seringue 0,1 mm de porosité PALLs Acrodisc
<b>Zr(<sup>n</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, n-butoxyde de zirconium (ZNB)</b>	80 % wt dans le n-butanol, Sigma –Aldrich
<b>Zr(<sup>n</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, n-propoxyde de zirconium (ZNP)</b>	70 % wt dans le n-propanol, Sigma Aldrich
<b>CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>, isopropanol</b>	≥99,5%, Acros-Interchim
<b>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, n-propanol</b>	≥99,5%, Sigma-Aldrich
<b>CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, n-butanol</b>	≥99,4%, Sigma-Aldrich
<b>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, éthanol</b>	≥99,8%, Fluka

Le taux d'hydrolyse ainsi que la concentration en précurseur varient de 1,0 à 2,7 et de 0,1 et 0,15 mol.L<sup>-1</sup> respectivement. La contamination des passages du réacteur ainsi que les deux réservoirs et la cuve de mesure par les vapeurs d'eau est possible. Pour cela un mode

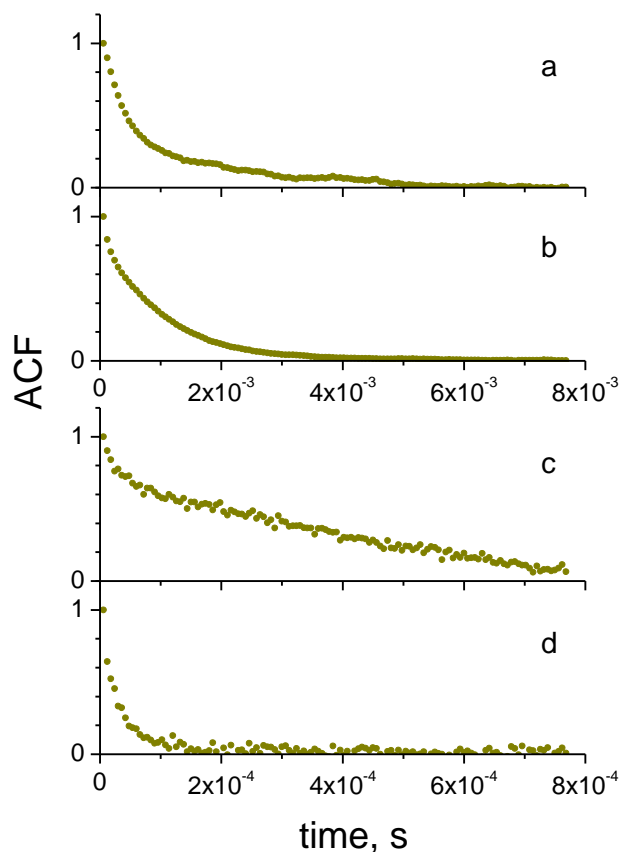
opératoire bien précis a été mise en place pour minimiser ces contaminations et maintenir une reproductibilité des résultats pour chaque expérience.

Concernant le mode opératoire, avant l'introduction des deux solutions dans les réservoirs correspondants du réacteur à T micro-mélange, le réacteur est lavé deux fois par l'isopropanol  $\geq 99,5\%$  de Acros Interchim puis séché via la circulation d'un flux de  $N_2$  ( $H_2O \leq 1\text{ppm}$ , Alphagaz 1 Airliquide) à 0,5 bar pendant 15 min tout en laissant les 4 électrovannes (2) et (5) ouvertes ainsi que les entrées des 2 réservoirs dédiées à l'introduction des solutions réactives. A la fin de la durée de séchage, les électrovannes (5), les entrées des deux réservoirs puis les électrovannes (2) sont fermées dans l'ordre précité. A la fin, la circulation de gaz est coupée. Cette opération de lavage puis de séchage permet d'éviter la contamination par l'humidité. De plus, les conditions optimales d'injection sont vérifiées par la mesure du temps d'induction d'une solution référence. Souvent, la référence est une solution de tétra-isopropoxyde de titanium (Acros-Interchim, +98%) dans l'isopropanol à une concentration  $[Ti] = 0,146 \text{ mol. L}^{-1}$  et un taux d'hydrolyse  $H=2,5$ . Les conditions d'injection sont validées si le temps d'induction de la solution référence est de  $50 \pm 5 \text{ min}$ . Il en résulte d'établir une incertitude sur la valeur de H et qui est estimée  $\pm 0,05$ .

La nucléation des espèces ZOA est extrêmement rapide et se produit à l'échelle des millisecondes tout comme les nanoparticules d'oxo-alcoxyde de titanium (TOA). Cette constatation est appuyée par des mesures DLS qui confirment l'apparition immédiate des nanoparticules de ZOA juste après l'injection des deux solutions réactives au niveau du T micro-mélangeur.

Il s'avère que la taille des nuclei dépend étroitement du couple précurseur-alcool impliqué dans la synthèse. Dans le but d'optimiser la monodispersité des nanoparticules de ZOA et minimiser le phénomène de polydispersité qui engendre un effet écran sur les propriétés du matériau, plusieurs couples précurseur de Zr – solvant (alcool) ont été testés.





**Figure III. 4.** Caractéristiques des courbes ACF des nanoparticules ZOA au début de la phase de croissance en utilisant différents couples précurseurs – solvant : ZNB dans le *n*-butanol (a), ZNB dans le 2-propanol (b), ZNB dans l'éthanol (c) et ZNP dans le *n*-propanol (d) ( $C_{Zr}=0,146 \text{ mol. L}^{-1}$ ,  $H > 2$ ,  $T=20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Sur la figure III. 4. les courbes ACF de quatre couples (précurseur de Zr- alcool) au début de la phase de croissance y sont présentées. Les 2 courbes ACF du précurseur ZNB qui réagit avec l'eau dans le *n*-butanol (a) et l'iso-propanol (b) montrent la présence de d'une distribution multimodale de la population des particules formées : une fraction des particules de petites tailles ( $2R \approx 4$ ) et une population de particules de grandes tailles ( $2R$  entre 100 et 200 nm). Le même précurseur forme avec l'eau dans l'éthanol (c) une fraction plus large de petites particules (l'échelle de temps des courbes (c) et (d) est inférieure à celle des courbes (a) et (b)) par rapport aux couples ZNB-*n*butanol et ZNB-*iso*propanol. Néanmoins, les grandes particules ne sont pas observées dans le cas du couple ZNP-*n*propanol (d) ; seules des nanoparticules d'une taille de  $2R \approx 4$  sont détectées. Ainsi, la monodispersité est validée seulement avec le couple ZNP-*n*propanol.

Pour expliquer ces observations, il convient de préciser que la population des petits nuclei est stable avec les 4 couples. Cependant, la prédominance ou non de leur fraction dans le milieu pourrait être expliquée par deux hypothèses :

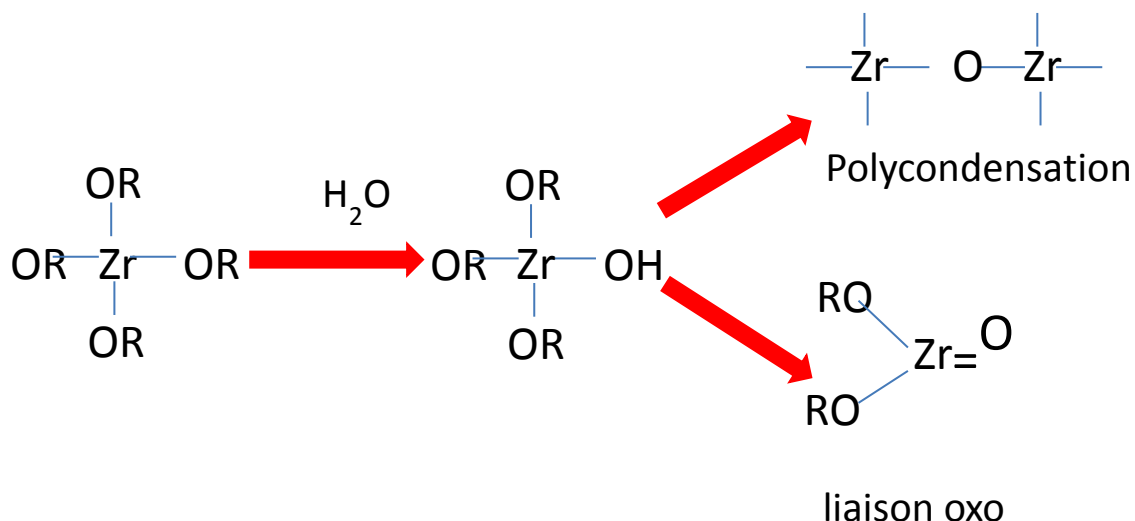
▲ **La compétition entre les deux processus hydrolyse-condensation d'une part et la transalcoolyse d'autre part.**

Le phénomène de transalcoolyse consiste à un échange de ligands alcoxydes entre le précurseur et l'alcool comme indiqué par le schéma de la figure III. 5. Ce phénomène n'affecte que les précurseurs qui possèdent des ligands alcoxydes de nature différentes que celles des solvants. Autrement, il s'agit des cas de ZNB dans l'isopropanol et dans l'éthanol. L'échange pourrait être total ou partiel ce qui engendre la formation d'une molécule de précurseur avec un centre métallique Zr entouré de ligands de structure, de longueur de chaîne et d'encombrement stérique différents. Cette inhomogénéité au niveau de la structure du précurseur implique par la suite une vitesse du processus hydrolyse- condensation différente en fonction de la nature du ligand, d'où, la formation de populations avec des tailles différentes. Cette hypothèse est fortement plausible mais nécessite des études plus approfondies pour pouvoir conclure fermement.

Concernant le couple ZNB-<sup>n</sup>butanol, l'hypothèse de la non-homogénéité du milieu réactionnel peut être avancée vu que la miscibilité de l'eau dans le <sup>n</sup>butanol est partielle. La formation de la démixtion influe sur l'homogénéité de la taille des clusters formés.

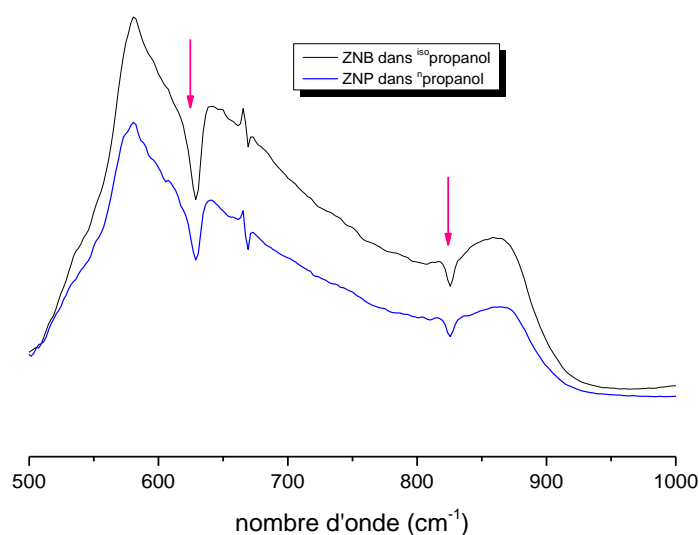
▲ **La formation des liaisons oxo différentes selon les ligands greffés au centre métallique Zr.**

Il a été proposé que la formation du groupement zirconyle dépend de la nature du précurseur ainsi que le solvant. Autrement, il est possible de former des liaisons covalentes simples –Zr-O- ou doubles Zr=O appelées « oxo » au niveau des clusters de ZOA en fonction du couple précurseur-solvant. La figure III. 5. présente un schéma de l'évolution de la nature des liaisons au niveau du groupement zirconyle pour former des liaisons oxo.



**Figure III. 5.** Evolution des liaisons au niveau du groupement zirconyle pour la formation des liaisons doubles « oxo »

Pour vérifier cette hypothèse, des poudres de xérogel issues des sols formés par les couples ZNB dans <sup>iso</sup>propanol et ZNP dans <sup>n</sup>propanol ont été analysées par DRIFT pour chercher une différence au niveau des bandes des groupements Zr-O ou Zr=O (fig. III. 6.).



**Figure III. 6.** DRIFT des poudres amorphes séchées à 80°C des sols issus des couples ZNB dans l'<sup>iso</sup>propanol et le ZNP dans le <sup>n</sup>propanol

Une bande caractéristique d'énergie d'élongation des groupements oxo était repérée dans une région entre 830 et 960 cm<sup>-1</sup> (Dehnicke K., 1966). A travers les spectres DRIFT des poudres issues des couples ZNB/<sup>iso</sup>propanol et ZNP/<sup>n</sup>propanol présentées par la figure III. 6., il est

pertinent de conclure sur la conformité du signal des deux bandes situées à 630 et 826  $\text{cm}^{-1}$  qui réfèrent au groupement zirconyle. Ainsi l'hypothèse des liaisons oxo pourrait être écartée. Le couple ZNP/<sup>n</sup>propanol a permis d'avoir la meilleure monodispersité des particules. Il en résulte que ce couple sera employé pour réaliser les essais de suivi cinétiques du mécanisme nucléation-croissance.

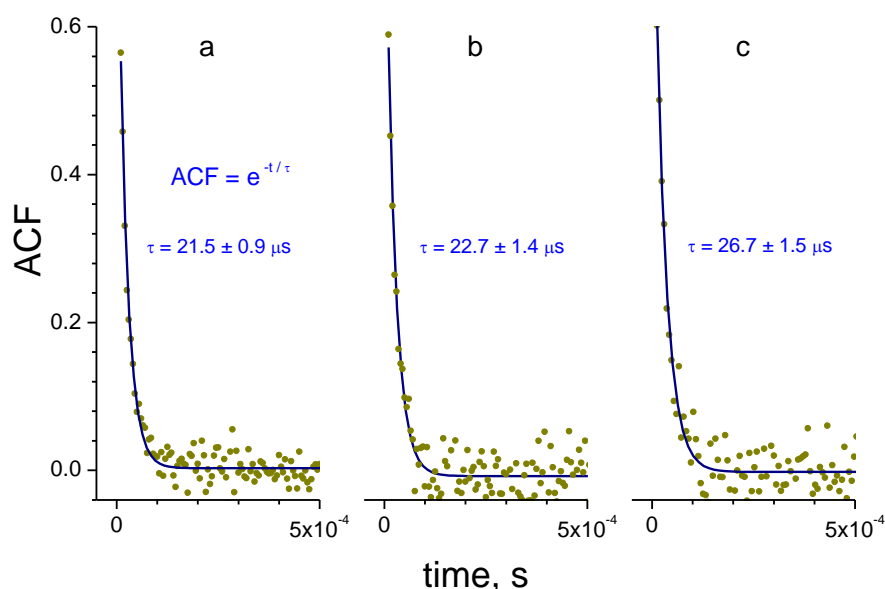
### III. 4. 2. Suivi cinétique du processus de nucléation-croissance des nanoparticules de ZOA :

En revenant aux conditions hydrodynamiques d'injection, nous concluons que la qualité du micromélange permet d'avoir des conditions homogènes de réaction au sein du sol et donc accéder à un mélange avec la meilleure monodispersité (valider par le couple ZNP/<sup>n</sup>propanol). Ces conditions d'homogénéité et de monodispersité permettent de réaliser les suivis cinétiques de nucléation-croissance des nanoparticules de ZOA. Pour cela, deux séries de mesures sont à prévoir : une 1<sup>ère</sup> série de mesure où le taux d'hydrolyse varie de 1,0 à 2,7 à  $[\text{Zr}]=0,146 \text{ mol.L}^{-1}$  et une 2<sup>ème</sup> série où  $[\text{Zr}]$  varie entre 0,100 et 0,146  $\text{mol.L}^{-1}$  à  $H=2,5$ .

#### A. Série de mesure à concentration de ZNP constante égale à 0,146 $\text{mol.L}^{-1}$ :

Pour cette série nous distinguons deux domaines :

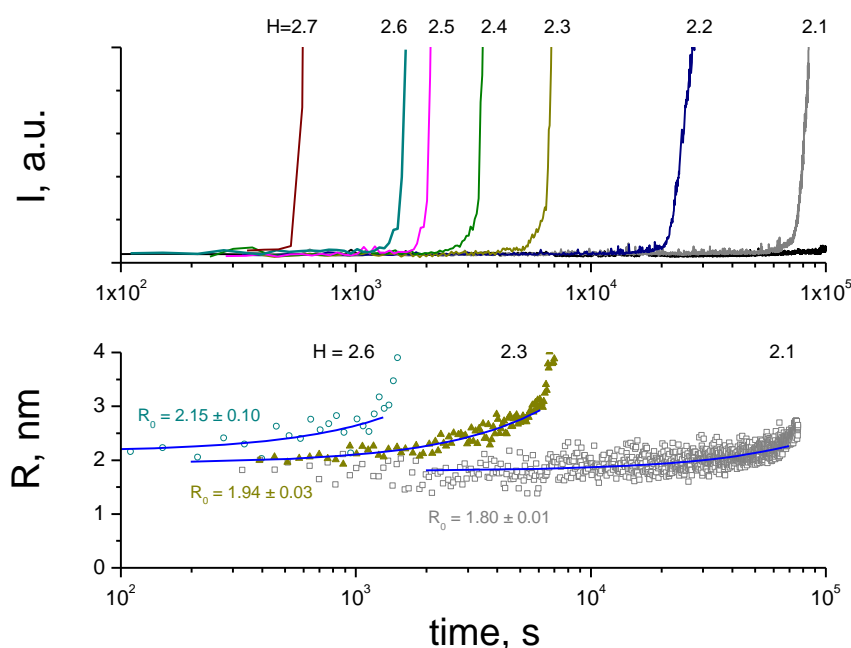
- ▲  $H < 2,0$  : c'est les milieux fortement dilués. Les courbes ACF en phase de croissance avant la précipitation sont présentées par la figure III. 7.



**Figure III. 7.** Les tracés ACF de ZNP/1-propanol à  $H=1,0$  (a),  $H=1,5$  (b) et  $H=1,8$  (c) ( $[\text{Zr}]=0,146 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ )

Les courbes ACF des sols pour  $H < 2,0$  sont caractérisées par une décroissance exponentielle monomodale avec une constante de temps qui correspond à un rayon de 1,8 nm. Ces courbes affirment le caractère monodisperse du milieu. Ces courbes gardent aussi un profil constant au-delà des 24h de mesure ce qui indique une stabilité importante du milieu colloïdale dans les conditions expérimentales indiquées. De plus, les courbes ACF apparaissent et sont quantifiables depuis les premiers instants de l'injection ce qui signifie que les espèces réactionnelles sont fortement réactives et la formation des espèces de taille  $R=1,8$  nm est instantanée. Les éléments précités confirment que les espèces observées sont des nanoparticules de ZOA.

- ▲  $H \geq 2,0$  : dans les milieux plus concentrés en  $H_2O$ , une accélération avant l'induction est nettement observée quand le taux d'hydrolyse augmente. La figure III. 8. présente l'évolution de l'intensité de la lumière diffusée ( $I$ , Hz) ainsi que le rayon hydrodynamique des nanoparticules ( $R$ , nm) pour  $H$  entre 2,0 et 2,7.



**Figure III. 8.** L'évolution temporelle de l'intensité de la lumière diffusée ( $I$ , ua) et du rayon ( $R$ , nm) des nanoparticules de ZOA pour  $H$  compris entre 2,1 et 2,7 ( $[Zr]=0,146 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $T=25^\circ\text{C}$ )

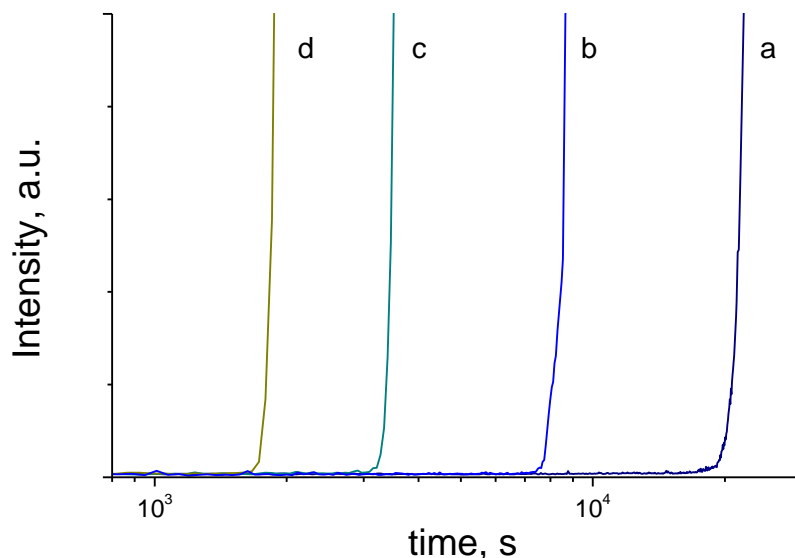
Les nanoparticules apparaissent instantanément après l'injection et leur taille augmente en fonction du temps jusqu'au temps d'induction ( $t_{\text{ind}}$ ) au-delà duquel la taille se multiplie brusquement. Cet instant correspond à la précipitation du sol et l'apparition d'une turbidité au sein de la solution initialement transparente ce qui explique l'hausse brusque de l'intensité de

la lumière diffusée ainsi que le rayon hydrodynamique. Le temps d'induction est repéré à l'instant où la lumière diffusée augmente de 5 fois par rapport à la lumière diffusée par les particules non agglomérées.

Selon le schéma général du processus sol-gel, les nanoparticules s'agrègent lentement selon des chaînes de faible fractalité. La dimension fractale des nanoparticules de ZOA en phase de croissance avant l'induction est de l'ordre de 1. Ceci indique que les nuclei s'associent selon des chaînes quasi linéaires. De plus, les mesures montrent que la dimension fractale  $D_f$  est égale à  $1,35 \pm 0,2$  pour  $H=2,3$  et à  $1,05 \pm 0,4$  pour  $H=2,1$ . Des calculs récents de Sathiyarayanan et al. (Sathiyarayanan R., 2011) ont montré que la barrière de l'énergie libre de l'aggrégation au départ des mésocristaux est plus faible au niveau des facettes les plus petites qui perpétuent une croissance anisotropique. Ceci pourrait expliquer l'association quasi linéaire des nuclei de ZOA.

### B. Série de mesure à taux d'hydrolyse $H$ constante égal à 2,5 :

Les mêmes observations concernant l'évolution temporelle du temps d'induction en fonction de la concentration du précurseur de Zr. La figure III. 9. regroupe les résultats de l'évolution temporelle de l'intensité de la lumière diffusée pour des solutions préparées au même taux d'hydrolyse 2,5 et des concentrations en Zr de 0,100, 0,120, 0,130 et 0,150 mol.L<sup>-1</sup>.



**Figure III. 9.** L'évolution temporelle de l'intensité de la lumière diffusée ( $I$ , ua) des nanoparticules de ZOA pour  $[Zr]$  égale à 0,100 (a), 0,120 (b), 0,130 (c) et 0,146 mol.L<sup>-1</sup> (d) ( $H=2,5$  et  $T=25^{\circ}C$ )

Plus le milieu réactionnel est chargé en molécules de précurseur de Zr plus l'accélération en phase d'induction est rapide d'où un temps d'induction plus faible.

### **III. 4. 3. Le mécanisme de nucléation – croissance :**

Les résultats de suivi cinétique de nucléation-croissance pour les deux séries de mesures ( $H$  constant et  $[Zr]$  constant) permettent d'établir un schéma d'évolution des nanoparticules de ZOA en fonction du temps et en fonction des conditions de synthèse. La compréhension de ce schéma permettra de proposer un mécanisme de nucléation-croissance.

Précédemment dans le chapitre bibliographique, les mécanismes proposés pour expliquer le processus de nucléation-croissance sont nombreux. A priori les résultats obtenus lors des suivi cinétiques des nanoparticules de ZOA s'avèrent incompatibles avec le modèle classique de LaMer qui propose que la nucléation des monomères a lieu quand leur hydrolyse s'achève totalement et à l'instant où leur concentration dépassent une valeur critique. Cette théorie est incompatible avec les résultats obtenus vu que les courbes ACF des premiers instants d'injection montrent la formation de nanoparticules. Ainsi, les deux réactions d'hydrolyse et de condensation ne peuvent pas être considérées comme deux réactions indépendantes, mais plutôt deux réactions parallèles qui aboutissent à la formation d'espèces condensées de complexité croissante (Kessler V. G., 2009 ; Seisenbaeva G. A., 2008). La nanoparticule caractérisée par une stabilité importante avant l'induction ( $t < t_{ind}$ ) qui subit une croissance par agrégation est appelée le nucleus : il peut être distingué au niveau du précipité.

Le temps d'induction dépend étroitement de l'excès d'eau dans le milieu réactionnel qui permet d'initier la formation des nuclei. En terme de taux d'hydrolyse, cette quantité critique d'eau correspond à  $h^*$  qui représente le seuil minimal de la concentration en eau permettant d'initier la formation des nuclei et définit par la suite sa composition élémentaire. L'accélération de la croissance des nuclei et donc le temps d'induction dépend de  $H-h^*$ . Il en découle que la détermination de  $h^*$  est cruciale pour la compréhension de la structure du nuclei et celle du matériau final. A la fin de la phase d'induction, les nuclei d'agrègent pour former des particules micrométriques qui précipitent. Le temps d'induction définit la structure fractale (Rivallin M., 2005). D'ailleurs, certains travaux récents traitent les mécanismes et les cinétiques de la croissance par agrégation des nanocristaux (Wang F., 2014).

**Tableau III. 3.** Le rayon initial  $R_0$  et le temps d'induction  $t_{ind}$  pour chaque valeur de taux d'hydrolyse  $H$  à  $[Zr]=0,146 \text{ mol. L}^{-1}$  et  $T=20^\circ\text{C}$  pour les nanoparticules synthétisées à partir de ZNP avec  $\text{H}_2\text{O}$  dans le 1-propanol

$H = C_{\text{H}_2\text{O}}/C_{\text{Zr}}$	$R_0, \text{ nm } (\pm 0,1 \text{ nm})$	$t_{ind}, \text{ s}$
1,0	1,55	Inf*
1,2	1,65	Inf*
1,5	1,65	Inf*
1,7	1,80	Inf*
2,0	1,80	Inf*
2,1	1,80	$7,48 \cdot 10^4$
2,2	1,85	$2,14 \cdot 10^4$
2,3	1,95	5690
2,4	1,80	2960
2,5	1,95	1900
2,6	2,15	1410
2,7	-	618

\* : > 72 heures

**Tableau III. 4.** Le rayon initial  $R_0$  et le temps d'induction  $t_{ind}$  pour chaque valeur de  $[Zr]$  à  $H=2,5$  et  $T=20^\circ\text{C}$  pour les nanoparticules synthétisées à partir de ZNP avec  $\text{H}_2\text{O}$  dans le 1-propanol

$C_{\text{Zr}}, \text{ mol/L}$	$R_0, \text{ nm } (\pm 0,1 \text{ nm})$	$t_{ind}, \text{ s}$
0,100	2,10	80890
0,120	2,20	7870
0,130	2,00	4200
0,140	1,90	2010
0,150	1,90	1910

Les tableaux III. 3. et III. 4. regroupent les valeurs du rayon initial des nanoparticules  $R_0$  au début de la phase d'induction et le temps d'inductions  $t_{ind}$  pour chaque valeur de  $H$  et  $[Zr]$  à partir de la réaction entre ZNP et  $\text{H}_2\text{O}$  dans le 1-propanol.



Les cinétiques de croissance des nanoparticules lors du processus sol-gel s'accroissent ( $t_{ind}$  diminue) lorsque H et/ou [Zr] augmente alors que  $R_0$  est pratiquement stable. Ce comportement est caractéristique des nanoparticules d'oxo-alcoxydes de titane (TOA) (Azouani R., 2007) sur l'étape d'induction.

Rivallin (Rivallin M., 2004 ; Rivallin M., 2005) a développé un modèle théorique pour expliquer les cinétiques de croissance des nanoparticules TOA, en se basant sur une méthode analytique, étant la méthode des moments. Ce modèle est basé sur des équations bilan de population (EBP) tels que :

$$\frac{\partial F(m, t)}{\partial t} = B - D \quad (III. 1)$$

où F est la fonction de densité de particules par unité de volume de solution, m est la masse d'une particule et B et D sont respectivement les vitesses d'apparition et de disparition des particules de masse m. Les équations EBP peuvent être résolues en se basant sur la méthode des moments où le moment n est défini comme :

$$\mu_n(t) = \int_m^{\infty} m^n F(m, t) dm \quad (III. 2)$$

Pour ce système, il a considéré trois moments :  $\mu_0$  (densité des particules en nombre.m<sup>-3</sup>),  $\mu_1$  (quantité de titane précipité en mol.m<sup>-3</sup>) et  $\mu_2$  (en mol<sup>2</sup>.m<sup>-3</sup>).

En considérant que :

- i. Tout le titane est sous forme de nuclei dès le mélange des réactifs : leur croissance n'est due qu'à l'agrégation
- ii. L'agrégation des particules est régie par la réaction et non pas la diffusion (Reaction Limited Aggregation, RLA)
- iii. Les nanoparticules possèdent une structure fractale avec une surface proportionnelle à la masse
- iv. L'intensité de la lumière diffusée par l'ensemble des particules est proportionnelle à  $\mu_2$ ,  $I \propto \mu_2$  (domaine de tailles Rayleigh,  $2R \ll \lambda$ )

La solution obtenue des équations EBP est comme suit :

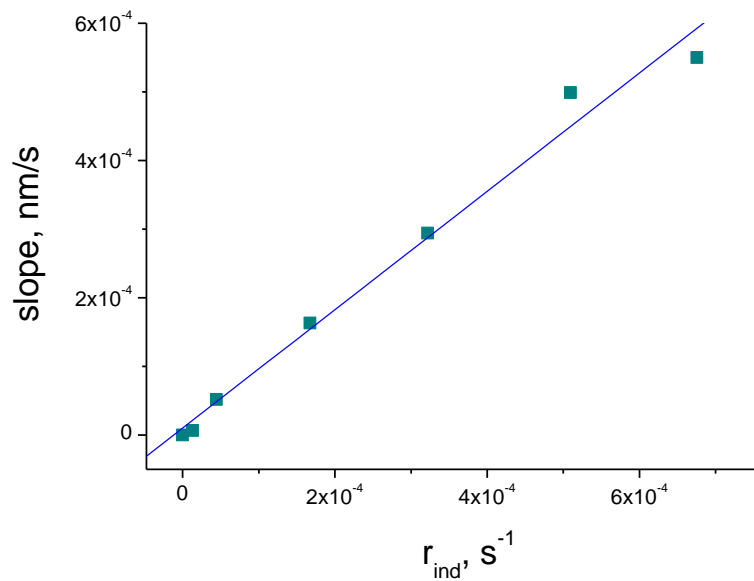
$$\frac{I}{I_0} = \frac{\mu_2}{\mu_2(0)} = \frac{1}{1 - \frac{t}{t_{ind}}} \quad (III. 3)$$

où  $I_0$  et  $t_{ind}$  l'intensité de la lumière diffusée initiale ( $t=0$ ) et le temps d'induction respectivement. En se basant sur le modèle ainsi établi, il est évident de noter une équivalence entre le taux d'induction et les cinétiques d'agrégation. Cette équivalence est traduite par l'équation (III. 4).

$$r_{ind} = t_{ind}^{-1} \propto dI/dt \quad (III.4)$$

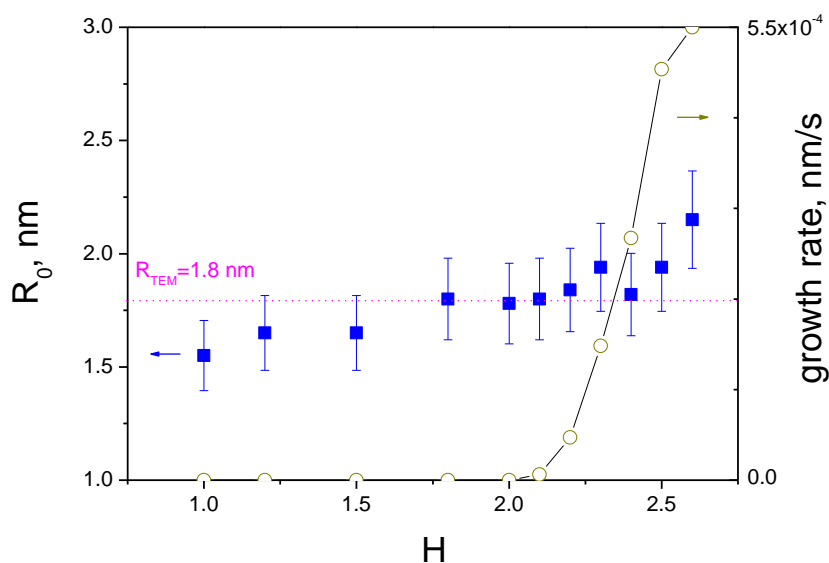
Une confrontation de ce modèle avec des essais expérimentaux permet un bon accord avec une barre d'erreurs inférieure à 10%.

Le modèle de Rivallin, vérifié avec le système TOA, sera repris pour l'étude du processus de nucléation-croissance des nanoparticules de ZOA.



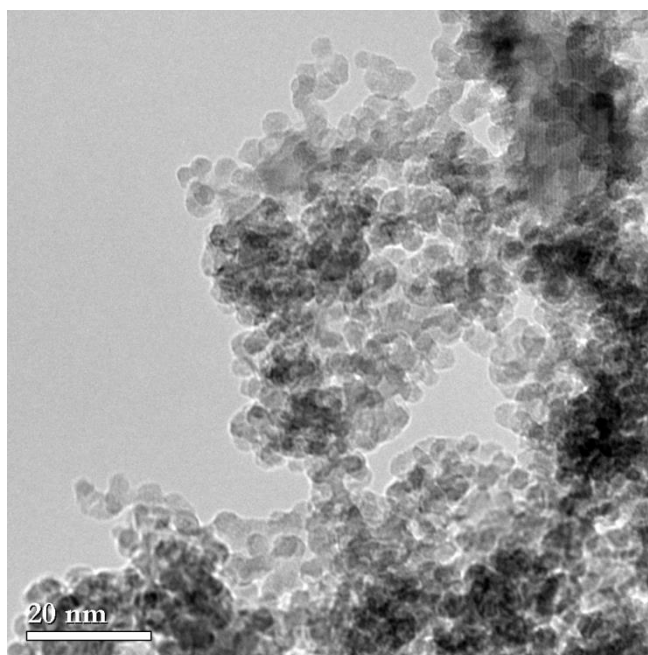
**Figure III. 10.** La variation de la pente des courbes  $I(t)$  en fonction du taux d'induction ( $1/t_{ind}$ ) durant l'étape d'induction du processus sol-gel de ZNP/1-propanol pour différents taux d'hydrolyse  $H \geq 2,0$  ( $[Zr]=0,146 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T=20^{\circ}\text{C}$ ). la courbe de tendance linéaire est présentée par le trait plein

La figure III. 10. permet de vérifier l'équivalence de l'équation (III. 4) pour les nanoparticules de ZOA. Il est pertinent donc de considérer que le mécanisme fondamental d'agglomération des particules de TOA proposé par Rivallin et al (Rivallin M., 2005) est transposable et peut être donc appliqué dans le cas de nucléation-croissance des nanoparticules de ZOA.



**Figure III. 11.** La variation du rayon des nucléi  $R_0$  et la pente des courbes  $I(t)$  durant la phase d'induction en fonction du taux d'hydrolyse  $H$  pour les sols ZNP/1-propanol ( $[Zr]=0,146 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ )

La figure III. 11. regroupe l'ensemble des résultats concernant le rayon du nucleus  $R_0$  et le taux de croissance (pente des courbes  $I(t)$ ) pour différents taux d'hydrolyse  $H$  compris entre 1,0 et 2,7. Il est clair que la cinétique de croissance est différente de part et d'autre de la valeur limite de  $H=2,0$ . Pour les milieux dilués où  $H < 2,0$ , les solutions colloïdales sont stables alors qu'elles deviennent exponentiellement réactives pour  $H \geq 2,0$ . En outre,  $R_0$  demeure quasiment stable dans le domaine  $1 \leq H \leq 2,7$  avec une valeur moyenne de 1,8 nm qui caractérise les nucléi stables. Pour confirmer la taille des nucléi mesurée par DLS, une imagerie à microscopie de transmission MET a été réalisée sur les nanoparticules en phase d'induction d'une solution colloïdale préparée à  $H=2,0$ .

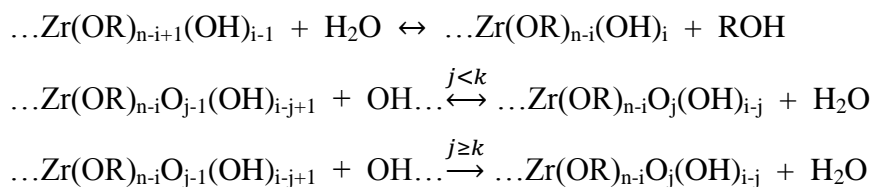


**Figure III. 12.** *Imagerie MET des nanoparticules de ZOA lors de l'étape d'induction à  $H=2,0$  ;  $[Zr]=0,146 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $T=20^\circ\text{C}$*

L'image présentée par la figure III. 12. Met en évidence la présence de particules de ZOA quasi-sphériques d'une taille moyenne  $2R=3,6 \text{ nm}$  ce qui consolide les valeurs obtenues par DLS.

Par conséquent, ces unités apparaissent dans le domaine de stabilité du processus sol-gel ( $H < 2,0$ ) ce qui permet une nucléation homogène et inhibe la croissance des nanoparticules. Ces unités apparaissent également lors de l'étape d'induction dans les sols à  $H > 2,0$  et servent comme maillon initial pour la formation des agrégats solides de  $\text{ZrO}_2$ .

L'hydrolyse du  $i^{\text{ème}}$  groupement OR de l'ion métallique est généralement considérée comme réversible. En parallèle, la formation des sols par les réactions surfaciques d'oxolation est irréversible. Ce caractère irréversible pourrait inclure une étape critique. Dans la même optique de projeter le mécanisme de nucléation-croissance établi pour TOA, nous considérons de même que la réaction d'oxolation du  $k^{\text{ème}}$  groupement est irréversible alors que les réactions avec les  $j^{\text{ème}}$  groupements ( $j < k$ ) sont à l'équilibre ( $1 \leq i, j \leq n$  ; avec  $n$  le nombre de liaisons hydrolysables par atome de Zr)

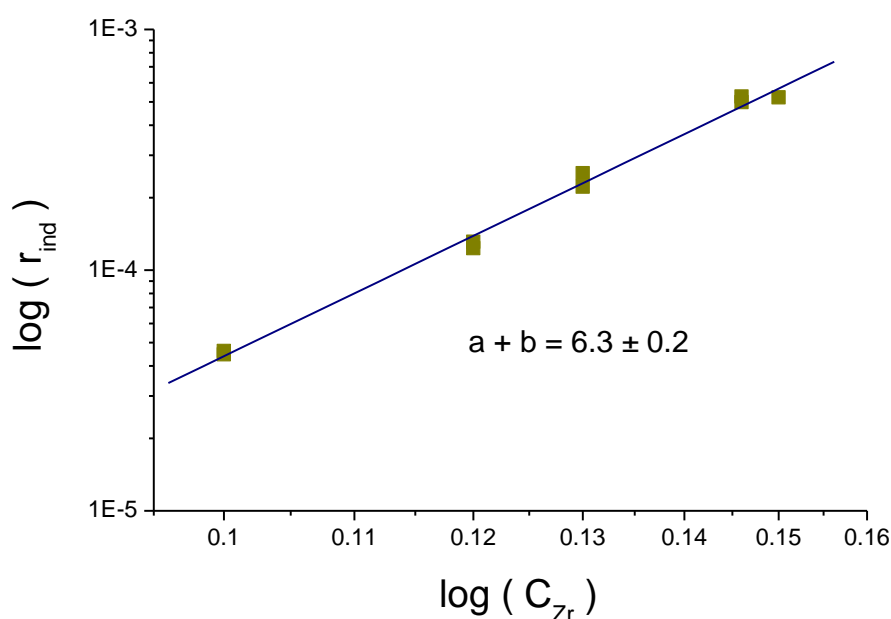


Le mécanisme réactionnel cité ci-dessus proposé pour la croissance sol-gel des nanoparticules de TOA (Rivallin M., 2004 ; Rivallin M., 2005) peut expliquer la cinétique d'induction qui dépend des concentrations des réactifs :

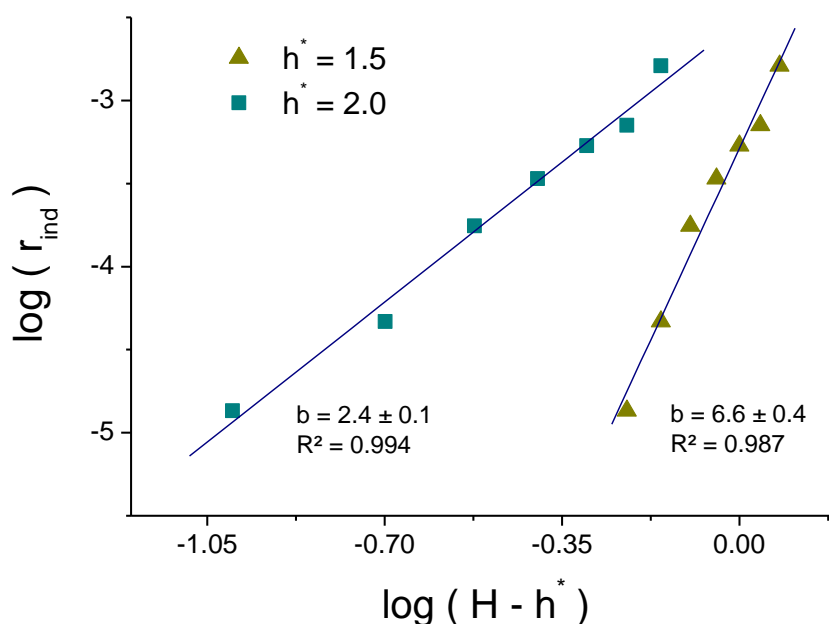
$$r_{ind} = k C_{Zr}^a (C_{H_2O} - C_{H_2O}^*)^b = k C_{Zr}^{a+b} (H - h^*)^b \quad (\text{III. 5})$$

Où  $k$  est la constante cinétique de la réaction sol-gel et  $h^*$  est le taux d'hydrolyse critique pour la formation des nucléi et en dessus duquel la croissance des nucléi par agrégation est possible (Soloviev A., 2003). Les coefficients  $a$  et  $b$  dans (III. 5) représentent les ordres réactionnels partiels par rapport aux ZNP et  $\text{H}_2\text{O}$  respectivement. Ces coefficients peuvent être différents de l'unité.

Dans le but de déterminer expérimentalement les ordres réactionnels  $a$  et  $b$ , nous traçons le taux d'induction ( $r_{ind}$ ,  $\text{s}^{-1}$ ) en fonction de la concentration du précurseur ZNP ( $[\text{Zr}]$ ,  $\text{mol.L}^{-1}$ ) et du taux d'hydrolyse ( $H$ ) dans des repères logarithmiques respectivement. Les tracés sont reportés sur les figures III. 13. ( $r_{ind}=f([\text{Zr}])$ ) et III. 14. ( $r_{ind}=f(H)$ ).



**Figure III. 13.** La variation du taux d'induction  $r_{ind}$  en fonction de la concentration du précurseur  $C_{Zr}$  pour ZNP/1-propanol à  $H=2,5$  et  $T=20^\circ\text{C}$



**Figure III. 14.** La variation du taux d'induction  $r_{ind}$  en fonction du taux d'hydrolyse  $H$  pour ZNP/1-propanol à  $[Zr]=0,146 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $T=20^\circ\text{C}$

Le fit linéaire des données expérimentaux de la figure III. 13. permet de déterminer la somme des coefficients  $a$  et  $b$ , d'où :

$$a + b = 6,3 \pm 0,2$$

Quant aux données expérimentales présentées par la figure III. 14., une variable inconnue supplémentaire intervient. Il s'agit du taux d'hydrolyse critique  $h^*$  qui représente la concentration critique minimale en dessous de laquelle la formation des nucléi ne pourrait pas avoir lieu. Quand  $H$  dépasse  $h^*$ , les nucléi croissent par agglomération. Suivant cette logique,  $h^*$  est le taux de condensation (nombre d'atomes de O pontés à l'atome de Zr), ce qui caractérise par la suite la composition chimique des nucléi de ZOA. La valeur de  $h^*$  reste indéterminée expérimentalement d'une façon concise et crédible. Par contre, deux valeurs peuvent être proposées et qui sont 1,5 et 2,0 pour  $h^*$ . La valeur de  $h^*=1,5$  est une transposition de la valeur trouvée dans le cas des nucléi de TOA. D'ailleurs, Soloviev et al. (Soloviev A., 2003) propose cette valeur de  $h^*=1,5$  pour les nanoparticules de TOA et qui expliquait plus tard la présence de groupements hydroxyls non réagis (non condensés) au niveau des clusters sou-nucléiques (avant d'atteindre le statut des nucléi) stables d'une taille de  $2R=3,6 \text{ nm}$  (LaMer V. K., 1950).

La deuxième valeur 2,0 proposée pour  $h^*$  correspond à la valeur de H limite qui définit deux domaines de cinétiques de nucléation-croissance qu'il soit pour ZOA ou TOA. Pour les valeurs de H dépassant 2,0, les nucléi sont sensibles à l'ajout de  $H_2O$  dans le milieu et croissent par agglomération alors qu'ils sont plutôt stables pour  $H < 2,0$ . D'où la proposition de  $h^* = 2,0$  comme valeur critique pour le processus de croissance des particules ZOA. Les valeurs de fit linéaire des données expérimentales présentées par la figure III. 14. sont regroupées dans le tableau III. 5.

**Tableau III. 5.** Les ordres partiels a et b de l'équation (III. 2)

Série	Paramètre	$h^*$	
		$h^* = 2,0$	$h^* = 1,5$
<b>H variable</b>	b	2,4	6,6
<b><math>C_{Zr}</math> variable</b>	a+b	6,3	
<b>Résultats</b>	b	2,4	6,6
	a	3,9	-0,3

Selon les résultats regroupés dans le tableau ci-dessus, 2 choix d'ordres réactionnels sont proposés selon la valeur de  $h^*$  désigné. Par élimination, l'hypothèse de  $h^* = 1,5$  est à écarter vu qu'une valeur négative pour l'ordre réactionnel  $a = -0,3$  est aberrante. De même,  $h^* = 2,0$  ne pourrait pas être un choix judicieux vu que les valeurs de a et b qui en découlent ne sont pas en accord avec le modèle proposé des mécanismes réactionnels (Rivallin M., 2004 ; Rivallin M., 2005) vu que l'ordre partiel par rapport au zirconium (a) est supérieur à 1. A cet issu, nous calculons la valeur de  $h^*$  qui correspond à  $a=1$  :  $h^* \approx 1,7$  et  $b=5$ . Ces résultats consolident le modèle proposé pour les nanoparticules de TOA.

#### III. 4. 4. Comparaison avec d'autres oxydes :

Les cinétiques de nucléation croissance pour les oxo-alcoxydes métalliques ne sont pas répertoriées suivant des données précises vu que ces espèces chimiques sont fortement réactives. En outre, les deux étapes d'hydrolyse et de condensation ont lieu simultanément, ce qui mène à une sensibilité importante de la morphologie des clusters vis-à-vis des conditions de synthèse (Kessler V. G., 2009 ; Seisenbaeva G. A., 2008 ; Seisenbaeva G. A., 2014). De plus, les matériaux élaborés par sol-gel sont caractérisés par une polydispersité notable ce qui

ne permet pas d'étudier les cinétiques de nucléation-croissance (Sooa M. T., 2012; Changa C. F., 2008 ; Wu J. C. S., 2000).

Les expériences réalisées au sein de notre équipe ont montré que les mélanges colloïdaux des nanoparticules de TOA ont plus de facilité d'être moins polydisperses que les nanoparticules de ZOA. Ceci est dû éventuellement au fait que les espèces de ZOA sont plus réactives que TOA pour plusieurs raisons dont les différences de propriétés électroniques entre Zr et Ti. En effet, la polydispersité est minime pour un nombre de Damköhler  $Da = r_{ind}/r_{mix} \leq 1$  tel que  $r_{mix}$  est le taux de mélange physique. Le mélange dans le cas de nos essais résulte d'une énergie de turbulence au niveau du T micro-mélangeur due à l'interpénétration des deux courants de fluides réactifs. Cette turbulence peut être caractérisée par la longueur de Kolmogorov :

$$L_k = (v^3/\varepsilon)^{1/4} \quad (III.6)$$

Avec  $v$  est la viscosité cinématique et  $\varepsilon$  est l'énergie spécifique d'alimentation qui pourrait être exprimée comme  $\varepsilon = \Delta p Q / \rho V$  tels que  $\Delta p$ ,  $Q$ ,  $\rho$  et  $V$  sont la perte de charge, débit, masse volumique de la solution et le volume du mélangeur. Le temps requis pour homogénéiser la solution des espèces réactives dépend étroitement du temps de turbulence,  $t_{turb}$  (formation des courants), ainsi que du temps de diffusion,  $t_{diff}$  (dissipation des courants). Les solutions injectées traversent la zone de turbulence du réacteur à T-micro-mélangeur avec un nombre de Reynolds  $Re=6000$  pendant  $t_{turb} \sim 1$  ms (Azouani R., 2010) alors que  $t_{diff}$  est plus élevé. Les conditions opératoires dans lesquelles nos mesures sont faites imposent une longueur  $L_k$  de 5  $\mu m$  pour les flux réactifs ainsi qu'un temps de diffusion  $t_{diff} = L_k^2/D$  égal à 10 ms ( $D \sim 10^{-9} m^2.s^{-1}$ , coefficient de diffusion moléculaire). Il en résulte donc que la dissipation Brownienne des flux des fluides réactifs est plus longue et limite par la suite le processus de micro-mélange. Par conséquent, raccourcir le temps du micro-mélange nécessite de réduire  $L_k$  et donc par la suite augmenter la force  $\varepsilon$  selon l'équation (III. 6). Conséquemment, minimiser la polydispersité des solutions colloïdales de ZOA en imposant des conditions expérimentales de mélange homogène s'avère plus problématique en comparaison avec les solutions colloïdales de TOA.

Nos résultats montrent des aspects communs entre les systèmes sol-gel de TOA et ZOA synthétisés par le même réacteur à T-micro-mélangeur à l'échelle de millisecondes :



- ▲ Formation de clusters sous-nucléïques et des solutions colloïdales stables pour un taux d'hydrolyse  $H < 2,0$
- ▲ Formation de nucléï pour  $H = 2,0$
- ▲ Croissance à l'induction des nanoparticules formant le sol pour  $H > 2,0$
- ▲ Ordre réactionnel élevé supérieur à 1 de la réaction d'hydrolyse-condensation des espèces oxo-alcoxydes métalliques

Au même temps, les deux systèmes diffèrent suivant la stabilité des clusters sub-nucléïques. En effet, les solutions colloïdales de TOA sont formées par des clusters stables d'une taille de 2,0 et 3,2 nm alors que le système de ZOA ne possède pas des clusters stables de taille intermédiaire et les nucléï se manifestent même à un taux d'hydrolyse très faible ( $H \sim 1$ ). Ces clusters moléculaires mis en évidence précédemment  $Zr_3$  et  $Zr_4$  sont susceptibles d'être les seules candidats pour former des clusters moléculaires intermédiaires dans butanol and 1-propanol respectivement (Evans W. J., 1998 ; Spijksma G. I, 2013). Il paraît que ces clusters moléculaires élémentaires (CME) forment des nucléï lors des collisions réactives multiples tout en subissant des réorganisations structurales profondes. Une collision efficace produisant un nucleus développe un nombre considérable  $n$  de CME dans le cas du système de ZOA et  $m$  clusters intermédiaires stables dans le cas des espèces de TOA tel que  $n \gg m$ . Par conséquence, la concentration  $C$  de CME décroît plus lentement dans le premier cas :  $C \propto 1/\sqrt[p-1]{t}$  (pour un ordre de réaction  $p$ ). Ainsi, une concentration  $C$  importante réside après la nucléation dans la solution colloïdale des nanoparticules de ZOA ce qui rend les colloïdes moins stables vis-à-vis de l'agrégation.

La variation de  $R_0$  en fonction de  $H$  reportée par la figure III. 11. pourrait être due, en plus des nucléï, à la fluctuation de la taille des sub-nucléï comme ceux qui étaient mis en évidence dans le système de TOA. La variation faible ( $\Delta R \sim 0,2$  nm) de ces clusters hypothétiques pourrait avoir lieu pour  $H$  compris entre 1,2 et 1,7. De plus, le fit linéaire des résultats expérimentaux présenté par les figures III. 13. et III. 14. donne suite à une estimation des ordres partiels de réaction  $a=1$  et  $b=5$  pour  $h^*=1,7$ , ce qui est possible d'être interprété par la formation de nucleus stable à partir de cette valeur de  $h^*$ . La barre d'erreurs relative aux résultats expérimentaux présentés est relativement large pour pouvoir établir une vérification précisée de cette hypothèse. L'accumulation d'un nombre important de courbes ACF en vue de déterminer le rapport signal/bruit de fond est une alternative pour vérifier cette hypothèse. En tous cas, l'existence ou non des entités sub-nucléïques dans le système de ZOA reste une question dont la réponse pourrait être apportée par des calculs de la chimie quantique.

Une description adéquate et plus détaillée sur les cinétiques du processus nucléation-croissance requiert plus d'analyses de l'équation (III. 5). Les deux systèmes ZOA et TOA dénotent d'un taux d'hydrolyse critique  $h^* \leq 2,0$  et un ordre réactionnel global  $a+b=6$ . D'une part, nous admettons que l'ordre de réaction partiel relatif au précurseur de zirconium  $a$  est égal à 1, celui donc relatif à l'eau revient à  $b=5$  ce qui est en accord avec le modèle de Rivallin et al. (Rivallin M., 2004 ; Rivallin M., 2005). D'autre part, si  $h^*$  serait fixé à 2,0 qui correspond à un temps d'induction infini (tableau III. 2), l'ordre réactionnel de la réaction impliquant le précurseur de zirconium et l'eau augmente (tableau III. 5). Cependant, les réactions dont l'induction dépasse les 72h manquaient de précision sur la valeur du temps d'induction vu le risque non négligeable de contamination par l'humidité atmosphérique. De plus, les réactions d'alcoxylation (non prises en compte dans le modèle) deviennent prédominantes pour un délai de précipitation assez long ce qui rendait les conclusions imprécises sur les valeurs du temps d'induction et par la suite le modèle établi. Néanmoins, le fit des données expérimentales pour un  $h^*=2,0$  (figure III. 14) possède la déviation standard la plus petite ce qui revient à un coefficient de régression  $R^2$  plus élevé que celui du fit des mêmes données pour un  $h^*=1,5$ . Pour cela, plus de données expérimentales précises à ce domaine sont requises pour affirmer ou infirmer la valeur de  $h^*$ .

### III. 5. Conclusion

En résumé, nous avons étudié le processus de nucléation-croissance des nanoparticules d'oxo-alcoxydes de zirconium (ZOA) dans le solvant 1-propanol pour un taux d'hydrolyse  $H$  compris entre 1,0 et 2,7 et une concentration en précurseur le n-propoxyde de zirconium  $[Zr]$  comprise entre 0,10 et 0,15 mol.L<sup>-1</sup>. Les nanoparticules sont nucléées dans des conditions de micro-mélange quasi parfaites (nombre de Damköhler  $Da \leq 1$ ) et le suivi de l'évolution de leur taille est assuré par la diffraction dynamique et statique de la lumière (DLS et SLS). Les nanoparticules primaires appelées nuclei possèdent une taille de  $2R_0=3,6$  nm confirmée à la fois par DLS et MET. Cette taille est invariable selon les conditions de synthèse à savoir  $H$  et  $[Zr]$ .

Une similarité remarquable avec les nanoparticules d'oxo-alcoxydes de titanium (TOA) a été notée. Particulièrement, les deux systèmes de ZOA et TOA dénotent d'une nucléation quasi instantanée ainsi qu'une croissance « classique » accélérée lors de l'étape de l'induction pour les taux d'hydrolyse  $H > 2,0$  et des colloïdes stables pour  $H \leq 2,0$ . Des ordres réactionnels élevés ( $>1$ ) des espèces oxo-alcoxydes métalliques sont confirmés dans le cas de ZOA, ce qui est aussi consolidé avec le modèle qui suppose une irréversibilité partielle des réactions

d'hydrolyse et condensation. Les deux espèces ZOA et TOA croissent selon une dimension réduite fractale 1D durant la phase d'induction. Cependant, contrairement au système de TOA, les espèces ZOA montrent des espèces hiérarchiques instables (clusters) avec un rayon  $R$  tel que  $1 \text{ nm} \leq R \leq R_0$ , ce qui rendait les solutions colloïdales de ZOA moins stables vis-à-vis de l'agrégation et donc par la suite augmente la polydispersité du sol. Ces résultats obtenus pour les nanoparticules de ZOA peuvent contenir des indications sur la formation des espèces hiérarchiques d'oxo-alcoxydes métalliques dans le processus sol-gel. Un support théorique et expérimental est recommandé pour définir précisément les unités sub-nucléiques stables de ZOA d'une part et le taux d'hydrolyse critique qui permet leur nucléation d'autre part.

## **Chapitre IV**

# **Elaboration et caractérisation du catalyseur la zirconie sulfatée**

#### **IV. 1. Introduction**

Le chapitre 3 « Etude de la nucléation-croissance des nanoparticules d'oxo-alcoxydes de zirconium par sol-gel » a permis d'accéder à une vision globale et précise sur l'évolution de la taille des particules en fonction des paramètres de synthèse déployés lors du procédé sol-gel. Ces résultats permettront de choisir les conditions d'élaboration des différentes formes de ZOA : nanodépôts, nanopoudres et les nanoparticules isolées. Les nanodépôts et les poudres subissent une fonctionnalisation par sulfatation. A l'issue de cette opération, nous obtenons le matériau  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ . L'application choisie pour ce matériau est la catalyse acide de la réaction d'estérification de l'acide palmitique. L'injection du catalyseur dans le procédé d'estérification de l'acide palmitique baptisé « Green-Oil » sera présentée dans le chapitre suivant. Nous choisissons les supports en silice pour la réalisation des catalyseurs nanostructurés de  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$ . Les différentes formes du catalyseur sont caractérisées par différentes techniques telles que DRX, BET, DRIFT, MET, ATG-ATD, ... pour définir la structure et la composition du matériau en fonction des températures de cristallisation. Les résultats de ces caractérisations sont joints à ce chapitre.

#### **IV. 2. Mise en forme et caractérisation de $\text{ZrO}_2$ :**

Les suivis cinétiques de nucléation-croissance ont permis d'apprécier la stabilité des particules de ZOA en fonction des conditions de synthèse. Le matériau ainsi synthétisé peut être formulé de façons différentes en fonction de la configuration finale souhaitée. Autrement, selon la figure III. 8., les taux d'hydrolyse faible (2,0 ; 2,1 et 2,2) sont caractérisés par un taux d'induction réduit ce qui permet d'avoir des nanoparticules de taille stable sur une échelle de temps assez large. Ainsi, ce domaine de H est favorable pour l'élaboration des nanodépôts de ZOA sur différents supports poreux. Par contre, la précipitation est rapide quand H augmente et tend vers 2,7 d'où, l'élaboration des nanopoudres de ZOA est plus rapide. Le nanodépôt est une forme intermédiaire entre les nanopoudres qui constituent un matériau continu massif d'une part, et les nanoparticules isolées d'autre part. Les nanoparticules isolées de ZOA sont obtenues à travers l'imprégnation du support  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\theta$  par un sol de ZOA. Seuls les nanodépôts et les nanoparticules subissent l'étape de sulfatation. Quant aux nanoparticules dispersées de ZOA fixées sur  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\theta$ , elles ne serviront pas de base pour l'élaboration du catalyseur de  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  mais plutôt seront traitées thermiquement. Les résultats de diffraction de DRX de ces particules isolées calcinées seront comparés à ceux des poudres de  $\text{ZrO}_2$  en vue de ressortir l'effet du degré d'agglomération des nanoparticules sur la cristallinité du matériau globalement. Ainsi, dans ce paragraphe, nous présentons les méthodes

d'élaboration des 3 formes de ZOA : les nanoparticules isolées, les nanodépôts puis les nanopoudres. Ces formes sont caractérisées par DRX, MEB et ICP. Par la suite, nous détaillons l'étape de sulfatation des poudres et des nanodépôts ainsi que les résultats de caractérisation associés. Dans d'autres conditions, des poudres de  $ZrO_2$  élaborées de façon conventionnelle, sans contrôle de taille, sont synthétisées pour comparer leurs propriétés structurales dans un premier temps puis leurs réponses catalytiques (dans le chapitre suivant) dans un deuxième temps avec ceux des nanopoudres. Cette comparaison permettra de déceler l'effet de dispersité et de taille sur le comportement des poudres.

#### **IV. 2. 1. Synthèse des nanodépôts et des nanoparticules isolées de ZOA**

##### **A. Principe :**

L'emploi de catalyseurs supportés est l'objectif de la fonctionnalisation de  $ZrO_2$ . Les catalyseurs supportés ont la possibilité d'offrir :

- ✓ l'adsorption facile des espèces chimiques réactives lors de l'estérification de l'acide palmitique
- ✓ la contribution à l'augmentation de la surface spécifique de catalyseurs par l'exposition d'avantages de sites catalytiques
- ✓ la facilité du recyclage
- ✓ la suppression des problèmes de pertes de charges dans les implants industriels dus à l'utilisation des poudres

Pour ces maintes raisons, la forme supportée du catalyseur est la forme privilégiée. L'emploi des poudres dans les tests catalytiques ultérieurs a servi au début à vérifier l'activité catalytique du matériau ainsi fonctionnalisé, puis à la mise en avant des avantages des nanodépôts catalytiques en confrontant les performances catalytiques de chaque forme de catalyseur de  $ZrO_2-SO_4^{2-}$ .

En général, pour effectuer un dépôt par Chemical Colloids Deposition (CCD) de nanoparticules à partir d'un sol de ZOA, il est recommandé d'employer une solution dont la taille des particules est stable au cours du temps en vue d'assurer l'uniformité et l'homogénéité du dépôt. La figure III. 8. montre que le taux d'hydrolyse  $H=2,0$  permet d'obtenir un sol dont les particules sont stables de taille ( $2R=3,6 \text{ nm} \pm 0,2$ ) sur une échelle de temps qui dépassent les 48h. A l'issue de ce résultat, les nanodépôts et les nanoparticules isolées de ZOA seront réalisés à partir du sol de ZOA à  $[Zr]=0,146 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $H=2,0$ .

Les nanodépôts et les nanoparticules isolées de ZOA seront préparées via un dépôt par CCD à partir du sol de ZOA sur SiO<sub>2</sub> et alumine commerciale Sasol pour les nanodépôts et alumine ultraporeuse Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-θ pour les nanoparticules isolées.

## **B. Préparation des supports de dépôt :**

### **a. Support en SiO<sub>2</sub> :**

2 types de supports siliciques ont été utilisés pour la préparation des nanodépôts de ZOA :

- ✓ les billes de verre borosilicaté sphériques de 1mm de diamètre non poreuses de chez *Sigma-Aldrich*
- ✓ le gel de silice de 370 μm de diamètre (high purity grade – Davisil grade 62, taille des pores 150 Å) de chez *Sigma-Aldrich*.

La silice commerciale subit un traitement de surface par l'acide sulfurique concentré 95% de Sigma Aldrich pour deux raisons :

- ✓ éliminer les impuretés de surface du substrat
- ✓ hydrolyser les groupements –Si-O-Si-O- pour créer des groupements Si-OH davantage. Ces groupements sont responsables de la formation des liaisons chimiques substrat-matériau d'où l'intérêt d'augmenter leur densité surfacique.

Le support en silice est maintenu en contact avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré pendant 3h. Par la suite, il est lavé avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH de lavage soit égal à 7. Le support est porté au séchage à 80°C pendant 10h. Une fois séché, il est refroidi à température ambiante puis conservé dans un flacon hermétique placé dans la boîte à gants à l'abri de l'humidité et des impuretés. A cet état, le substrat silicique est prêt au CCD.

### **b. Support en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :**

Deux types d'alumine sont testés :

#### ▲ Alumine Ultra Poreuse (UPA) home-made

C'est la matrice d'imprégnation pour la préparation des nanoparticules isolées de ZOA. Il s'agit de l'alumine ultra poreuse (UPA) avec une porosité importante (99%) et une surface spécifique de 300 m<sup>2</sup>/g obtenue par oxydation des plaques d'aluminium métallique à travers une couche Ag-Hg liquide (Vignes J. L., 2004 ; Vignes J. L., 2008). Le produit ainsi obtenu est amorphe, constitué de fibres consolidées d'alumine hydratée d'un diamètre de 5 nm. Les monolithes amorphes d'UPA sont fragiles. Leur résistance mécanique peut être renforcée par

un traitement chimique et/ou thermique postérieur. L'alumine brute est traitée par les vapeurs de TMES (triméthyléthoxysilane) ce qui permet de former une couche de silice à la surface (6 wt %) par hydrolyse des résidus organiques sous l'effet de chauffage. Cette couche de silice permet de solidifier l'UPA en plus de conserver la surface spécifique élevée du produit brut après le traitement thermique (Mazerolles L., 2008). L'alumine utilisée comme matrice d'insertion des nanoparticules de ZOA est traitée par TMES et calcinée à 1300°C, d'où  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\theta$ . Ce substrat sera employé comme support d'imprégnation pour étudier la cristallisation des nanoparticules isolées de ZOA.

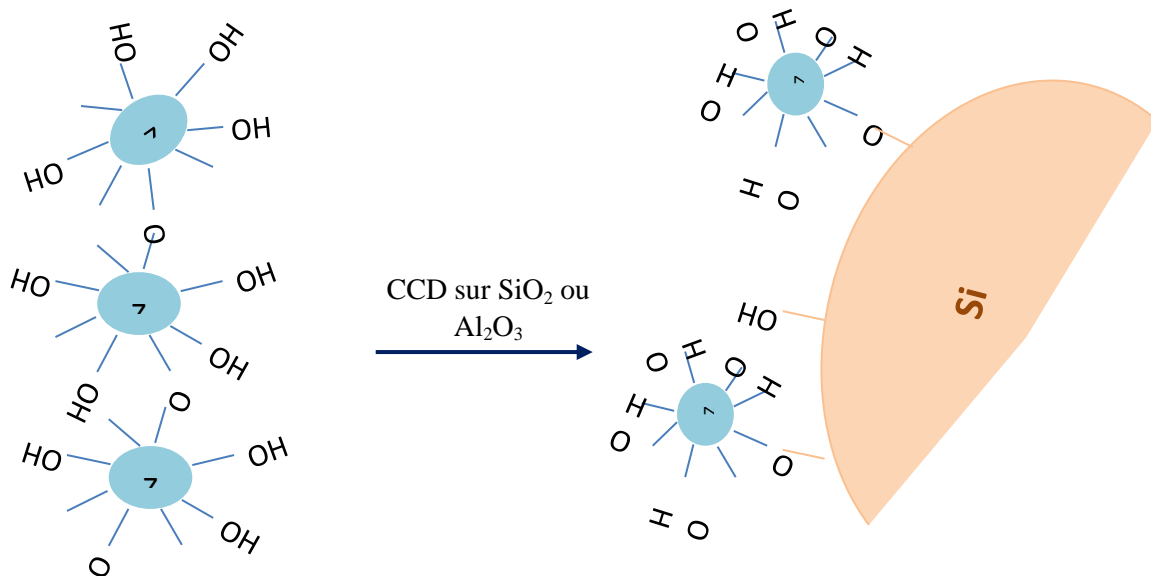
▲ Alumine commerciale de chez *Sasol*

Des extrudés d'alumine de chez *Sasol* à 97% de pureté en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et d'une longueur, un diamètre interne et externe 6-11 ; 1,5 et 4,5 mm respectivement. Les spécifications de ce support sont jointes en annexe III. Ce support est retraité thermiquement à 300°C pour éliminer les impuretés organiques et les l'eau adsorbée à la surface.

**C. Dépôt dse nanoparticules de ZOA par CCD :**

Comme il était cité au paragraphe précédent, les nanodépôts et les nanoparticules isolées de ZOA sont réalisés à partir des sols stables ( $\text{H}=2,0$  à  $[\text{Zr}]=0,146 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Durant la phase pré-induction, les oxo-particules sont métastables et hautement réactives ce qui permet de former des liaisons fortes avec le substrat via les groupements Si-OH (fig. IV. 1).





**Figure IV. 1.** Schéma du principe de fixation des nanoparticules de ZOA en sol à la surface du support  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  via la condensation des groupements hydroxyles des deux entités

#### a. Préparation des nanodépôts de ZOA :

Les nanocoatings de ZOA sont réalisés selon le procédé détaillé ci-dessous :

- ♣ la solution de colloïde d'oxo- $\text{ZrO}_2$  est préparée par le réacteur à T-micro-mélange selon la méthode adoptée et définie dans le chapitre 3. Le sol recueilli dans le réacteur à double paroi est transvasé dans un flacon hermétique sous flux de  $\text{N}_2$ . Le flacon est transféré à la boîte à gants.
- ♣ Une masse équivalente de support de dépôt est introduite dans la boîte à gants. Cette masse équivalente correspond à 13 g environ du gel de silice, 40 g de billes borosilicatés de verre et 11 g d'alumine Sasol. L'estimation de la masse de chaque support est approximative en fonction de sa porosité et du volume du sol.
- ♣ Le sol est rajouté au support de dépôt et maintenu en contact pendant 20 min, un temps jugé suffisant pour que les oxo- $\text{ZrO}_2$  réagissent avec les groupements Si-OH du substrat.
- ♣ Après l'écoulement du temps de contact, le support est récupéré par filtration puis séché dans la boîte à gants pendant 4h environ.
- ♣ Le substrat est placé à  $80^\circ\text{C}$  pendant la nuit (15h) pour évaporer les résidus du 1-propanol

Il convient de noter que dans le cadre de réalisations de matériaux nanostructurés, les conditions de réalisation des multicouches, des monocouches et des couches discontinues non-uniformes ont été exclusivement investiguées avec les nanodépôts sur billes de verre borosilicaté. Cette estimation se base sur un calcul de l'épaisseur de la couche déposée des nanoparticules de ZOA sur le support. Lors du calcul, nous admettons que les supports de silice sont sphériques et que le dépôt de ZOA se fasse selon une couche autour du support selon une sphère creuse dont l'épaisseur varie selon les conditions de dépôt. Le rayon de la sphère creuse de ZOA permet d'estimer s'il s'agit de multicouche, monocouche ou de dépôts non uniforme. Pour cela, les dépôts instantanément réalisés sont lavés par le 1-propanol une ou plusieurs fois.

#### **b. Préparation des nanoparticules isolées de ZOA :**

Concernant la matrice d'imprégnation, il s'agit de l'alumine ultra poreuse (UPA) présentée un peu plutôt traitée par TMES et calcinée à 1300°C, donc  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\theta$ .

La procédure d'insertion en volume des nanoparticules de  $\text{ZrO}_2$  depuis le sol vers la matrice d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\theta$  se réalise comme suit :

- ▲ Une solution de 100 mL de ZOA à  $H=2,0$  et  $[\text{Zr}]=0,146 \text{ mol.L}^{-1}$  est synthétisée par injection au réacteur à T-micromélangeur à 20°C. Il s'agit donc d'un sol stable sur les 48h qui suivent le temps d'injection et constitué de nanoparticules d'une taille de  $2R=3,6 \text{ nm}$  (figure III. 8). Le sol ainsi obtenu est transféré dans un flacon hermétique sous flux de  $\text{N}_2$  qui sera placé directement en boîte à gants.
- ▲ Des fragments d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\theta$  d'un volume moyen de  $1 \text{ cm}^3$  sont placés dispersés dans un cristalliseur.
- ▲ Les fragments d'alumine sont imprégnés graduellement : à l'aide d'une pipette, un fragment d'alumine est imbibé lentement avec un faible volume du sol (un volume de 1mL environ). Une fois le volume déposé est absorbé totalement au volume du fragment, l'opération se répète jusqu'à ce que l'alumine soit saturée en volume par la solution de ZOA. La même opération est reprise avec tous les fragments.
- ▲ A ce niveau, tous les morceaux d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont submergés par le reste de la solution de ZOA. Le contact entre la matrice et le sol dure 15 min.
- ▲ Par la suite, le support imprégné est retiré de la solution et déposé sur un papier filtre pour absorber l'excès de solution en vue d'éviter la précipitation de  $\text{ZrO}_2$  à la surface.

- ▲ Un premier séchage sous atmosphère contrôlée en boîte à gants pour l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> imprégnée (Al-ZOA) dure 4h et est suivi par un séchage à 80°C pendant 2h pour désorber le solvant du sol.
- ▲ A la fin, les échantillons d'Al-ZOA sont stockés en boîtes à gants.

Selon des travaux antérieurs similaires sur l'insertion des nanoparticules catalytiques de TiO<sub>2</sub> dans une matrice ultra-poreuse d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour photocatalyse, Bouslama et al. (Bouslama M., 2011) ont montré que 3 imprégnations permettent d'avoir un nombre conséquent de TiO<sub>2</sub> déposé sur la matrice. De ce fait, la procédure d'imprégnation est effectuées 3 fois successivement pour avoir le matériau final ZOA/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A la fin de la 3<sup>ème</sup> imprégnation, chaque morceau de ZOA/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est calciné à une température comprise entre 300°C et 1300°C sous air. Le programme de traitement thermique est identique à celui présenté par la figure IV. 19.

Pour pouvoir différencier le signal de ZrO<sub>2</sub> de celui d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déjà calcinée, 3 échantillons d'Al-ZOA traités à 500°C étaient préparés à 1, 2 puis 3 imprégnations séparément.

La série préparée d'échantillons de ZOA/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est présentée par le tableau IV. 1.

**Tableau IV. 1.** Les spécifications des échantillons de ZOA/Al préparés par imprégnation de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-θ par le sol de ZOA ([Zr]=0,146 mol.L<sup>-1</sup> et H=2,0) et traités à différentes températures

Echantillon	Température de calcination (°C)	Nombre d'imprégnation
Al (alumine sans dépôt)	-	0
Al-ZOA-3imp 300°C	300	3
Al-ZOA-3imp 400°C	400	3
Al-ZOA-1imp 500°C	500	1
Al-ZOA-2imp 500°C	500	2
Al-ZOA-3imp 500°C	500	3
Al-ZOA-3imp 550°C	550	3
Al-ZOA-3imp 600°C	600	3

<b>Al-ZOA-3imp 700°C</b>	700	3
<b>Al-ZOA-3imp 800°C</b>	800	3
<b>Al-ZOA-3imp 900°C</b>	900	3
<b>Al-ZOA-3imp 1000°C</b>	1000	3
<b>Al-ZOA-3imp 1100°C</b>	1100	3
<b>Al-ZOA-3imp 1200°C</b>	1200	3
<b>Al-ZOA-3imp 1300°C</b>	1300	3

#### IV. 2. 2. Mise en forme des poudres de $ZrO_2$

Les nanodépôts de  $ZrO_2-SO_4^{2-}/SiO_2$  sont la forme privilégiée des catalyseurs élaborés pour être testés par la suite dans le procédé de synthèse de biodiesel. Néanmoins, pour mettre en valeur les avantages de la forme supportée des catalyseurs  $ZrO_2-SO_4^{2-}$ , il serait intéressant de comparer leurs performances catalytiques avec des poudres de même nature et élaborées dans les mêmes conditions. Pour cela, nous cherchons les conditions de synthèse des oxo- $ZrO_2$  par le T-micro-mélangeur qui permettent d'avoir des poudres. Ces conditions sont indiquées par l'étude du processus de nucléation-croissance dont les résultats sont présentés par le chapitre 3.

#### B. Précipitation des poudres d'oxo- $ZrO_2$

La précipitation des sols de  $ZrO_2$  issus du réacteur à T-micro-mélange aboutit aux nanopoudres. La cinétique de cette précipitation est fonction de H et de [Zr]. Pour des raisons de reproductibilité et de contrôle de taille, les nanopoudres du catalyseur sont toutes issues de la précipitation du sol dont les conditions de synthèse sont  $H=2,7$  et  $[Zr]=0,146 \text{ mol.L}^{-1}$  (figure III. 8.). A l'induction, la solution devient trouble et on obtient un gel. Dans les conditions normales de température et de pression, le gel se transforme en xérogel à la suite de l'évaporation totale du solvant, étant le propanol. Nous obtenons ainsi les poudres de  $ZrO_2$ .

## **B. Mûrissement du xérogel de $ZrO_2$ :**

Le gel issu de la précipitation subit un séchage à l'air ambiant jusqu'à évaporation totale du 1-propanol (3 jours). Par la suite, la poudre obtenue est soigneusement broyée par un mortier en porcelaine puis séchée à 80°C pendant 48h.

## **C. Effet de taille et de dispersité pour les poudres: synthèse de poudre de $ZrO_2$ par mélange conventionnel et comparaison avec les poudres élaborées par le réacteur à T-micro-mélangeur**

En revenant aux résultats de l'étude du processus de nucléation-croissance des particules d'oxo- $ZrO_2$ , il a été mentionné que des clusters moléculaires unitaires (CME) forment les nucléi lors des collisions efficaces entre eux. Le nombre et la taille de ces nucléi dépendent du nombre et la taille de ces clusters. Lors de notre projet, nous avons démontré que dans les conditions hydrodynamiques d'injection appliquées, les nanoparticules ZOA élaborées dans le réacteur à T-micro-mélangeur sont monodisperses d'une taille  $2R=3,6$  nm. Nous envisageons d'évaluer l'effet de monodispersité et de taille sur la structure et les propriétés de  $ZrO_2$ . A cet effet, nous nous proposons, en plus de la synthèse des poudres nanométriques issues du réacteur à T-micro-mélangeur et notées Zr-Nano (vu la taille du nucléi  $2R=3,6$  nm), l'élaboration de poudres de  $ZrO_2$  préparée par mélange conventionnel de tétrabutoxyde de zirconium avec  $H_2O$  dans l'éthanol. Cette poudre est désignée par la poudre micrométrique et notée « Zr Micro » vu que les conditions de préparation ne tiennent pas compte ni de la taille ni de la dispersité des particules formées. De plus, les mesures DLS avec ce couple précurseur / solvant (p. 104, 105) ont montré que les particules se répartissent en 2 populations : population de taille réduite (~4 nm) et population de taille dépassant 100 nm. Après la précipitation, la poudre est filtrée puis séchée à 80°C pendant 3 jours pour achever l'étape de mûrissement. Les poudres Zr Micro sont calcinées dans les mêmes conditions de traitement thermique des poudres Zr Nano.

## **IV. 2. 3. Traitement thermique des nanodépôts, des nanoparticules isolées et des poudres de ZOA**

Les différentes formes d'oxo- $ZrO_2$  sont calcinées sous oxygène selon le programme de température schématisé par la figure IV. 19. Pour certaines températures, les poudres Zr Nano et Zr Micro étaient calcinées sous air dans un four statique selon le même programme de température mais avec une rampe de 4°C/min. Les essais de calcination sous air ont permis

par la suite de définir les meilleures conditions de traitement thermique permettant une meilleure reproductibilité.

#### **IV. 2. 4. Caractérisation des nanodépôts, nanoparticules isolées et poudres de ZOA :**

Les nanodépôts de ZOA sur le support ont été caractérisés avant de passer à l'étape de fonctionnalisation par sulfatation. Cette caractérisation permettra de tirer conclusion sur l'effet de sulfatation sur la structure et la morphologie des nanodépôts de ZOA. Il s'agit donc d'un dosage des nanodépôts déposés sur les différents substrats. Ce dosage est effectué par ICP-OES. La morphologie de quelques nanodépôts traités à températures différentes sera visualisée par MEB. Particulièrement, une attention sera apportée à la cristallisation des nanoparticules isolées déposées sur l'alumine UPA. Les résultats issus des caractérisations DRX seront confrontés ultérieurement aux diffractogrammes des poudres de  $ZrO_2$  en vue de mettre en exergue une différence ou non entre la cristallisation des nanoparticules isolées et coalescées.

##### **A. Dosage des oxo- $ZrO_2$ des nano-coatings par ICP:**

Après le dépôt, il est nécessaire de déterminer la teneur des oxo- $ZrO_2$  qui ont réagi avec le support et y sont fixés par liaison covalente. L'analyse élémentaire par ICP-OES permet de doser cette masse de  $ZrO_2$  après leur dissolution dans un volume d'acide sulfurique concentré. Seuls les dépôts de ZOA qui seront sulfatés seront dosés. Autrement, les nanodépôts sur le support silicique sont analysés par ICP. Le protocole expérimental de cette préparation est comme suit :

- ▲ Introduction d'une masse connue de ZOA/ $SiO_2$  ou ZOA/ $Al_2O_3$  amorphe séché à 80°C dans un volume déterminé de  $H_2SO_4$  concentré 97%
- ▲ Mélange des nano-coatings avec l'acide sulfurique pendant 17h à température ambiante avec un chauffage à 60°C pendant 2h au départ. Cette solution est nommée « S ».
- ▲ Préparation de l'échantillon à analyser par ICP par dilution d'un volume adéquat (entre 10 et 20  $\mu$ L) de la solution « S » dans un volume de 10 mL d'eau distillée.
- ▲ Détermination de la masse de Zr présente dans l'échantillon avec ICP-OES après étalonnage avec un standard de zirconium.

Les analyses élémentaires par ICP ne sont menées que sur les nanodépôts de  $ZrO_2$ . D'ailleurs, le décapage d'une couche nanométrique par un acide concentré est plus rapide que la solubilisation d'une masse de nanopoudres dans le même acide. Donc, l'analyse des nanodépôts permettent d'accéder à des résultats quantitativement plus crédibles et précis.

Dans le tableau III. ci-dessous, les épaisseurs de dépôts sont présentées selon le type de support :

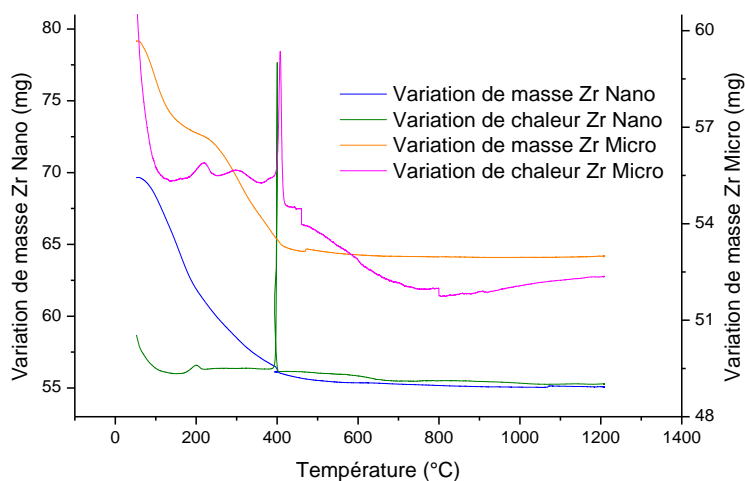
- ▲ Billes de verre borosilicaté (S1). Seulement avec ce type de support que l'effet de rinçage a été étudié
- ▲ Gel de silice (S2). Le support est considéré aussi non-poreux par rapport à la taille des nanoparticules déposées et leur concentration. Autrement, à l'issue du CCD non suivi de rinçage pour ce type de support, une couche assez épaisse de ZOA se forme pour colmater les pores et former une couche uniforme à la surface.
- ▲ Des extrudés d'alumine de chez *Sasol*. En raison des dimensions de sa porosité, la détermination de la masse déposée manque de précisions vu le problème de viscosité élevé de l'acide  $H_2SO_4$  lors du décapage de la couche de ZOA : des problèmes de diffusion dans les pores de l'alumine sont prévisibles et donc dissoudre la totalité de la masse de ZOA déposée manquera de précision.

**Tableau IV. 2.** Les masses des nanodépôts de  $ZrO_2$  sur différents supports déterminées par analyses élémentaire via ICP-OES

Echantillon	Teneur de Zr (ppm)	Facteur de dilution	m $ZrO_2$ (mg)	épaisseur de $ZrO_2$ déposé (nm)
blanc (support + $H_2SO_4$ )	0,0193	10	0,004	--
S1-0 rinçage	0,4461	10	0,082	6,8
S1-0 rinçage	0,4214	10	0,078	6,4
S1-1 rinçage	0,2549	10	0,047	3,9
S1-2 rinçages	0,4527	2,38	0,020	0,2
S1-6 rinçages	0,1910	2	0,007	0
S2-0 rinçage	0,2209	500	2,032	210
$Al_2O_3$ – 0 rinçage	33,1300	2	1,829	--

La teneur en Zr trouvé dans le blanc est soustraite à toutes les teneurs trouvées avec les échantillons des nanodépôts. D'abord, les conditions de dépôt permettent d'avoir des résultats reproductibles en comparant les épaisseurs des nanodépôts sur S1 sans rinçage obtenus à deux dépôts différents. Selon les résultats du tableau IV. 2., un seul rinçage avec le 1-propanol permet de réaliser une monocouche de ZOA sur la silice S1 vu que l'épaisseur calculée 3,9 nm correspond approximativement au diamètre  $2R=3,6$  nm des nanoparticules d'oxo-ZrO<sub>2</sub>. Pour les deux autres essais avec le support S1, un dépôt en multicouches est réalisé sans rinçage (6,8 et 6,4 nm d'épaisseur) alors que 2 et 6 rinçages conduisent à la formation d'un dépôt non uniforme (moins que 1 nm d'épaisseur ce qui est inférieur à la taille d'une nanoparticule de ZOA). Le support S2 étant d'un diamètre plus faible par rapport à S1, permet d'obtenir une épaisseur conséquente en oxo-ZrO<sub>2</sub> (210 nm) ce qui nous conduit à le considérer comme un support non poreux vu l'épaisseur obtenue. Cependant, cette épaisseur de 210 nm pour S2 est une valeur surestimée vu que la porosité du support est négligée. L'estimation de l'épaisseur de la couche de ZOA déposée sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est compliquée vu la géométrie du support et le problème de diffusion du sol à l'intérieur du substrat extrudé. Les nanodépôts sont caractérisés par MEB où l'état d'agglomération a été visualisé.

## B. Analyse thermogravimétrique des poudres Zr Nano et Zr Micro



**Figure IV. 2.** Analyse ATG-ATD des poudres Zr Nano et Zr Micro

Les poudres pures possèdent des températures de cristallisation proches mais différentes. Sur la figure IV. 2., nous observons que la cristallisation est un phénomène très « abrégé » pour la poudre Zr Nano qui a lieu à 400 °C alors que la cristallisation pour les poudre Zr Micro se



révèle par un pic fin mais plus large que celui de Zr Nano. L'intégration du pic exothermique de Zr Micro donne une température de cristallisation à 410°C. Cette différence de largeur de pics s'explique par une cristallisation retardée due à la présence d'impuretés comme des résidus organiques qui se fixaient préférentiellement au niveau des poudres Zr Micro que les poudres Zr Nano. Quant aux pertes de masse, les profils pour les deux poudres présentent des particularités. Pour Zr Nano, la perte de masse se déroule en une seule étape entre 40 et 400°C juste avant la cristallisation. Cette variation correspond à 20% de la masse initiale. Quant à la poudre Zr Micro, la perte de masse se produit avec le même pourcentage dans la même plage de température sauf qu'elle se déroule en deux temps. En 1<sup>er</sup> temps, une perte de 8% a lieu entre 40 et 200°C et qui correspond à un pic endothermique de désorption sur le tracé d'ATD correspondant. En 2<sup>nd</sup> temps, une deuxième perte de 12% se produit entre 200 et 400°C. Compte tenu que la perte de masse se fait avec le même pourcentage, il s'agit donc de la même nature des composés désorbés des poudres Zr Nano et Zr Micro : eau et résidus organiques du milieu alcoolique de synthèse. Par contre, ces deux composés se désorbent simultanément pour la poudre Zr Nano alors qu'ils se font en deux étapes pour poudre Zr Micro. Le réseau du xérogel chez la poudre Zr Nano expulse les résidus organiques avec une cinétique plus élevée que le xérogel de Zr Micro.

### **C. Analyse structurale des poudres Zr Nano et Zr Micro par DRX :**

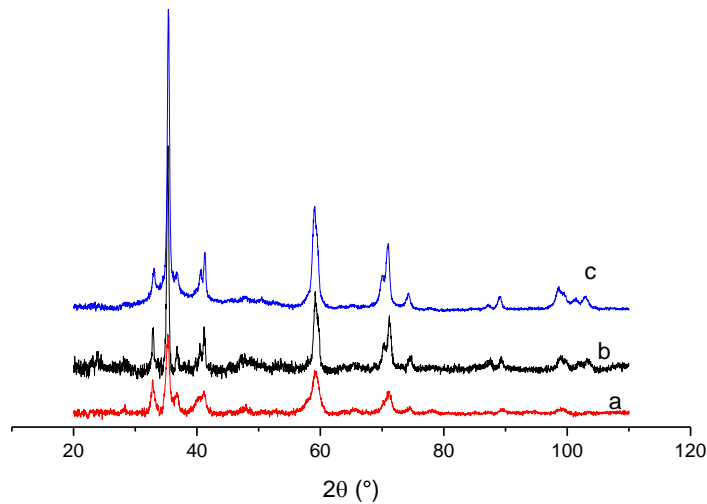
Les poudres Zr Nano et Zr Micro subissent des traitements thermiques dans les mêmes conditions, à savoir les températures et l'atmosphère de calcination. Par la suite, les poudres sont caractérisées par DRX. Les résultats de ces caractérisations seront confrontés à ceux des nanoparticules isolées de ZOA fixées sur  $Al_2O_3-\theta$ . Des déductions seront tirées sur l'effet d'agglomération sur la cristallinité du matériau.

#### **a. Effet de lavage sur la structure de Zr Nano:**

Les nanopoudres de  $ZrO_2$  étaient traitées de deux façons différentes avant de procéder au traitement thermique à 500°C sous air :

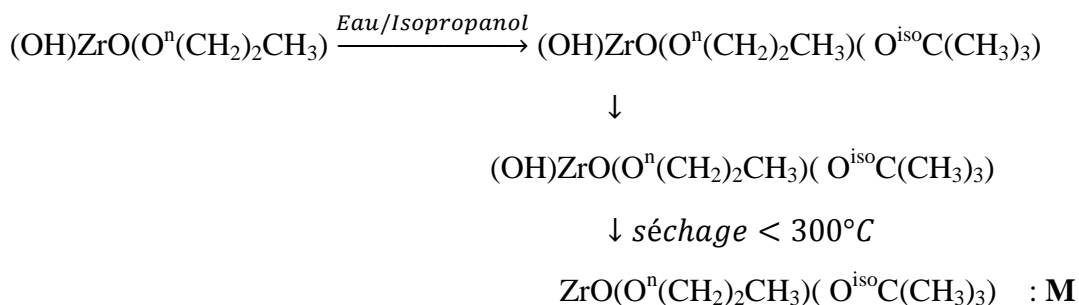
- Lavage du xérogel de  $ZrO_2$  déjà mûri dans un excès d'eau pendant 1h
- Après le 1<sup>er</sup> lavage, la poudre est séparée par centrifugation puis elle subit un 2<sup>ème</sup> lavage dans un alcool (éthanol ou isopropanol) pendant 15 min

Les 3 produits issus des 2 procédés de lavage sont portés à un chauffage à 80°C pendant 17h avant la calcination à 500°C.

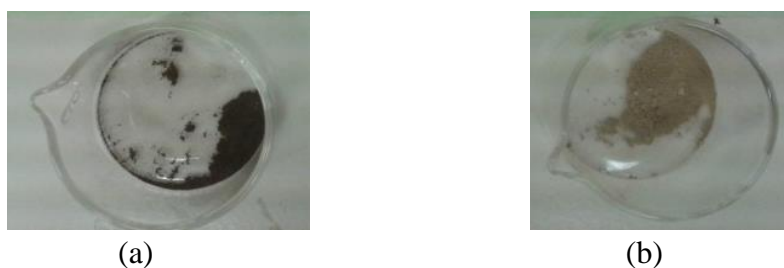


**Figure IV. 3.** *Diffractogrammes des poudres Zr-Nano lavées selon 3 procédés différents et calcinées à 500°C sous air*

Les poudres dont les diffractogrammes a et b sont présentées par la figure IV.3. ont subi ce traitement. Quant au diffractogramme c de la même figure, il correspond à un xérogel ZrO<sub>2</sub> lavé dans un mélange eau-isopropanol (50%/50% en volume) pendant 17h environ. La comparaison entre les diffractogrammes (a), (b) et (c) permet de conclure qu'un contact prolongé entre le xérogel ZrO<sub>2</sub> d'un côté et les solvants de lavage (eau et isopropanol) d'un autre côté permet de stabiliser davantage la phase tétragonale (sur le diffractogramme (c) dont les pics d'intensifient par rapportà ceux des tracés (a) et (b)). De plus, la formation des pics à 2θ égaux à 32°9" et 38°6" de la phase tétragonale est retardée. L'hypothèse suivante peut être avancée dans le but d'expliquer ce résultat : un contact prolongé entre le xérogel ZrO<sub>2</sub> d'une part et l'eau et l'isopropanol d'autre part favorise la substitution des groupements <sup>n</sup>propyls (-O<sup>n</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), du xérogel ZrO<sub>2</sub> aussi bien par des groupements hydroxyls (-OH) provenant du milieu alcoolique que des groupements isopropyls (-O<sup>iso</sup>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) de l'isopropanol selon la réaction suivante :



Dans le composé M, les résidus carboniques issus du milieu alcoolique sont en moindre quantité après un long lavage à l'eau et l'isopropanol vu que la substitution des groupements <sup>n</sup>propyls du xérogel initial par les groupements <sup>iso</sup>propyls et hydroxyls est plus fréquente et probable que dans le cas d'un lavage court par l'éthanol (qui permet une substitution des groupements <sup>n</sup>propyls par éthyls et hydroxyls). La substitution des groupements <sup>iso</sup>propyls par les groupements hydroxyls est plus rapide et plus probable que la substitution des groupements <sup>n</sup>propyls par les groupements éthyls vu que les groupements <sup>iso</sup>propyls sont des groupements encombrants et donc très bons partants par rapport aux groupements éthyls. Autrement, à la fin du lavage prolongé, le xérogel lavé possède plus de groupements hydroxyls que celui issu du lavage court par l'éthanol. Une densité plus élevée des groupements hydroxyls permet d'avoir moins de résidus carbonique à la calcination qui sont éventuellement des facteurs accélérateurs de la cinétique de cristallisation ce qui confirme le retard de l'apparition de la phase monoclinique sur le diffractogramme (c) de la figure précédente.

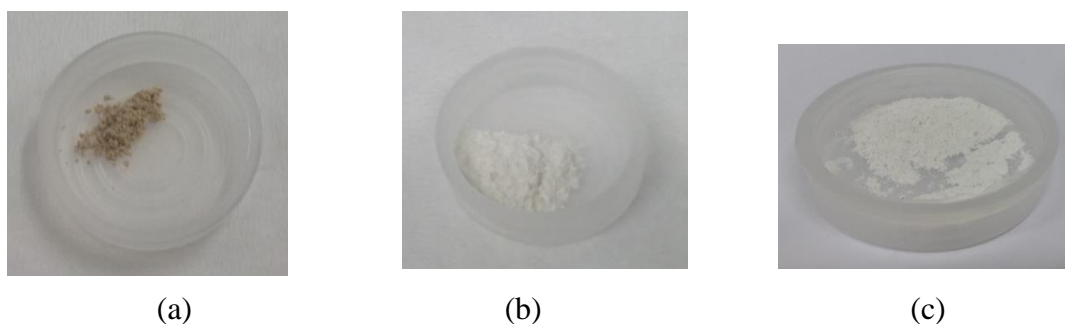


**Figure IV. 4.** Photos des poudres de  $ZrO_2$  traitées à  $500^\circ C$  sous air avec lavage (eau-isopropanol) (a) et sans lavage (b)

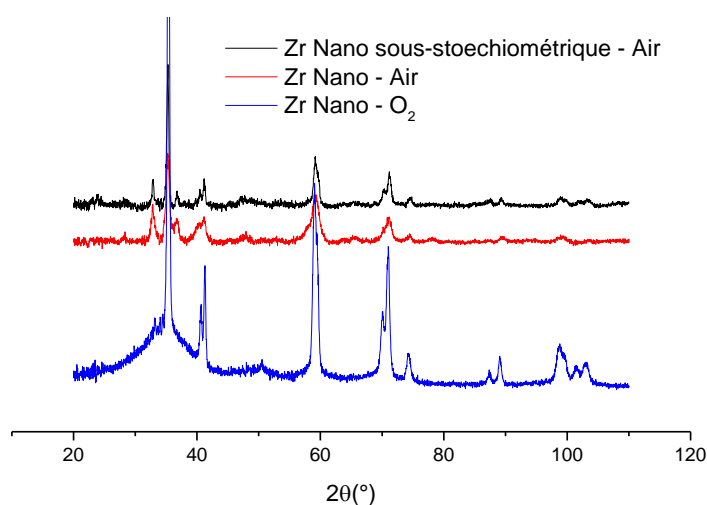
Sur la figure IV. 4., l'effet de lavage est bien visible sur l'aspect de la poudre. Etant donné que notre objectif est de sulfater les poudres avant de les calciner, l'étape de lavage sera annulée vu que la sulfatation s'effectue déjà en milieu aqueux pendant une période prolongée (17h).

#### **b. Rôle de l'atmosphère de calcination**

Il convient de préciser que l'atmosphère de calcination était un facteur d'étude vu que les premiers essais de calcination des nanopoudres avant et après sulfatation à  $500^\circ C$  sous air ont donné lieu à des poudres sous-stœchiométriques (poudres de couleur marron) (fig. IV. 5.).



**Figure IV. 5.** Photos des poudres Zr Nano sous-stoechiométrique (a), Zr Nano(b) et Zr Micro (c) traitées sous air dans un four statique à 500°C



**Figure IV. 6.** Diffractogrammes des poudres  $ZrO_2$  nanométriques calcinées à 500°C sous air et sous  $O_2$

Le diffractogramme de la poudre traitée à 500°C sous  $O_2$  (fig. IV. 6.) montre des différences notables par rapport à ceux des poudres traitées sous air dans les mêmes conditions de préparation et de température. Nous notons la disparition des pics caractéristiques de la phase monoclinique au niveau de la poudre traitée sous  $O_2$  (disparition des principaux pics de la phase monoclinique situés à 32,49° et 37,21°) et l'intensification des pics de la phase tétragonale pour la même poudre. De ce fait, nous concluons que la présence d' $O_2$  stabilise davantage la phase tétragonale au détriment de la phase monoclinique. De plus, le traitement sous air conduit à des résultats non reproductibles sur l'aspect de la poudre de Zr Nano (fig. IV. 5). D'ailleurs, les clichés de diffraction des poudres Zr Nano traitées à 500°C sous air de la figure précédente (fig. IV. 6.) présentent des différences au niveau de la largeur des pics et donc de la tailles des domaines cohérents. Le tableau IV. 3. suivant résume ces différences.

**Tableau IV. 3.** comparaison de la taille des domaines cohérents des poudres Zr Nano traitées à 500°C sous air

		Zr Nano	Zr Nano sous-stœchiométrique
<b>Taille des cristallites (nm)</b>	Tétraogonale T	14,489	47,266
	Monoclinique M	7,907	69,725

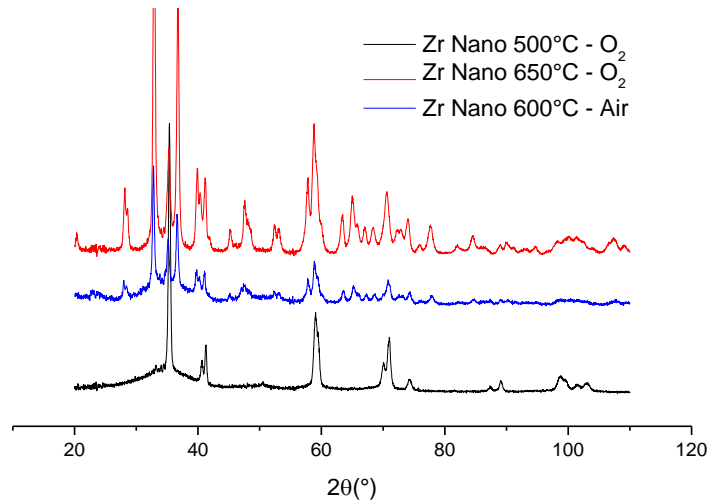
Deux explications peuvent être avancées pour comprendre l'effet de la variation de l'atmosphère de calcination :

- ✓ La compétition de la réaction d'oxydation avec le phénomène de cristallisation
- ✓ L'O<sub>2</sub> en excès brûle davantage les résidus organiques qui se transforment en phase gazeuse (CO<sub>2</sub>)

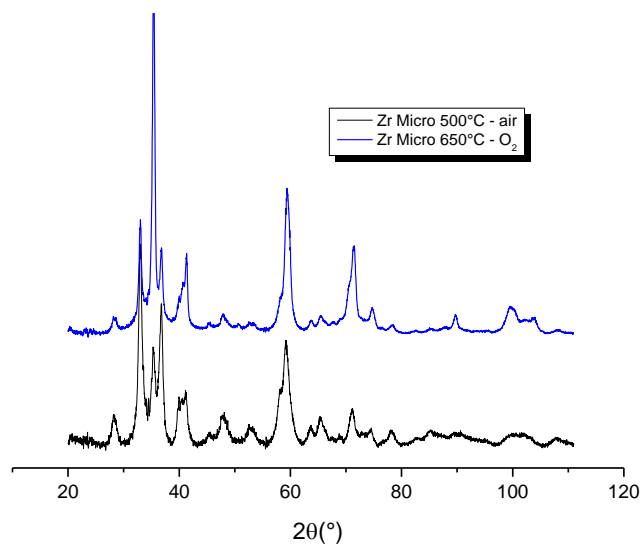
Les deux dernières figures montrant l'effet de lavage (fig. IV. 3.) puis l'influence de l'atmosphère de calcination (fig. IV. 6.) sur les nanopoudres de ZrO<sub>2</sub> traitées à 500°C suggèrent que les résidus carboniques influent sur la cristallisation.

Ce phénomène ne se reproduit pas avec les poudres Zr Micro traitées dans les mêmes conditions (fig. IV. 5. (c)). Il est suggéré que la présence de carbone dans la poudre nanométrique traitée à 500°C est un facteur parmi d'autres à l'origine de sa coloration (insuffisance d'oxygène dans l'air du four statique). Ainsi, le milieu de calcination est fixé sous flux continu d'O<sub>2</sub> à 0,5 bar.

c. L'effet de température sur la structure cristallographique des poudres Zr Nano et Zr Micro



*Figure IV. 7. Diffractogrammes des poudres Zr Nano calcinées à 500, 600 et 650°C*



*Figure IV. 8. Diffractogrammes des poudres Zr Micro calcinées à 500°C et 650°C sous  $O_2$*

Les diffractogrammes des poudres de Zr Nano traitées à 500, 600 et 650°C sont présentés par la figure IV.7. Il convient de noter que les pics de la phase monoclinique apparaissent davantage avec l'augmentation de la température. Ceci est concluant concernant la stabilité des deux phases allotropiques de la zircone : la phase tétragonale est une phase métastable qui

se convertit au fur et à mesure que la température augmente en phase monoclinique la plus stable.

Concernant l'effet de la température sur l'évolution de la structure cristallographique des poudres Zr-Micro, il est difficile de conclure avec les résultats présentés ci-dessus (fig. IV. 8.) vu que deux paramètres varient simultanément entre les 2 traitements à 500°C et 650°C : la température et l'atmosphère de calcination à la fois. Par contre, il convient de noter que même à 650°C, le traitement thermique de Zr-Micro à 650°C sous O<sub>2</sub> privilège la phase tétragonale à l'encontre de la phase monoclinique vu l'intensité et l'emplacement des pics. Ce résultat est inversé sur le diffractogramme de Zr Micro à 500°C sous air où la phase monoclinique est bien plus prononcée qu'à 650°C. Pareil, l'oxydation par excès d'O<sub>2</sub> favorise la phase tétragonale.

En comparant l'évolution de la structure cristallographique des poudres Zr Nano et Zr Micro : à 650°C la phase monoclinique est plus prononcée au niveau de la poudre Zr Nano. La morphologie et la taille des grains de la poudre Zr Micro stabilise la phase tétragonale.

#### **D. Analyse structurale par DRX des nanoparticules isolées de ZOA déposées sur l'alumine ultra-poreuse**

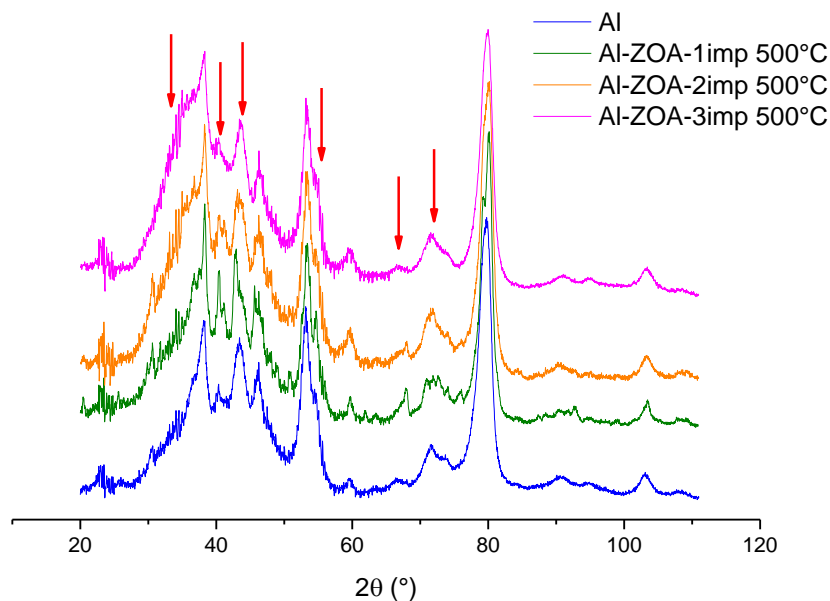
Il est reporté par certains auteurs que la cristallinité des nanoparticules dispersées diffère de celles des nanoparticules coalescées en nanopoudres ou nanofilms. En effet, la transformation de phase sous effet thermique tient compte de l'énergie de surface des particules qui forment le matériau (Reyes-Coronado D., 2008). Dans le cas des particules de faible taille, ce qui est le cas des nanoparticules, l'énergie de surface représente une grande partie de l'énergie totale. Ainsi, la cinétique de la transformation phasique dépend de l'énergie de surface des particules, d'où, l'état de leur coalescence. Dans cet objectif, Damyanova et al. ( Damyanova S., 1997) ont étudié la structure cristallographique de ZrO<sub>2</sub> supportée par l'alumine préparée par imprégnation humide avec le tétrapropoxyde de zirconium dans l'hexane. Après la calcination à 500°C, ils ont pu observer une structure faiblement cristallisée de ZrO<sub>2</sub> selon la maille tétragonale avec la technique DRX pour des substrats d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contenant 12,9% en masse de ZrO<sub>2</sub>. Kou et al. (Kou Y., 1996) ont caractérisé la zircone supportée par Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par EXAFS et DRX. La formation de la phase tétragonale était observée pour 7% et plus en masse déposée de ZrO<sub>2</sub>. Le nombre de coordination et la longueur de liaisons mesurées par EXAFS au niveau des catalyseurs ZrO<sub>2</sub> (14% wt)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se trouvent similaires aux paramètres de la phase monoclinique de ZrO<sub>2</sub>. Néanmoins, les pics correspondants aux liaisons Zr-Zr

n'ont pas pu être identifiés, ce qui était attribué à la formation d'une surface de  $ZrO_2$  largement désordonnée. La même conclusion a été apportée par Naito et al. (Naito S., 1993) en se basant sur les résultats de l'analyse EXFAS effectuée sur  $ZrO_2/Al_2O_3$  formée par imprégnation humide avec le tétrapropoxyde de Zr dans l'hexane. Les caractérisations par EXFAS montrent l'absence des pics relatifs aux liaisons Zr-Zr sur les spectres à transformée de Fourier, ce qui représente une indication sur l'état désordonné ou amorphe de l'oxyde de zirconium imprégné sur l'alumine. Ces travaux et autres prouvent que les transformations phasiques des particules dispersées se font avec une cinétique différente des poudres et films où le matériau est continu. Cet aspect mérite une étude et à ce propos, nous avons préparé une série d'échantillons de  $ZrO_2/Al_2O_3$  réalisée par une imprégnation humide de l'alumine par une solution de ZOA à partir de ZNP/1-propanol. La procédure d'imprégnation était détaillée auparavant dans le paragraphe IV. 2. 1. C. Dans la suite, nous présentons les clichés DRX des échantillons d'alumine imprégnée par ZOA calcinés à différentes températures. Pour récupérer suffisamment d'information, le signal RX d'un échantillon Al-ZOA est cumulé pendant plus que 10h. Ces résultats seront comparés à ceux des nanopoudres (Zr Nano), à savoir la température de cristallisation selon les résultats ATG/ATD (fig. IV. 2.) et les phases prépondérantes à chaque domaine de températures.

**a. ZOA à 500°C sur alumine à 1, 2 et 3 imprégnations :**

Cette série permet de distinguer les zones où le  $ZrO_2$  se manifeste.



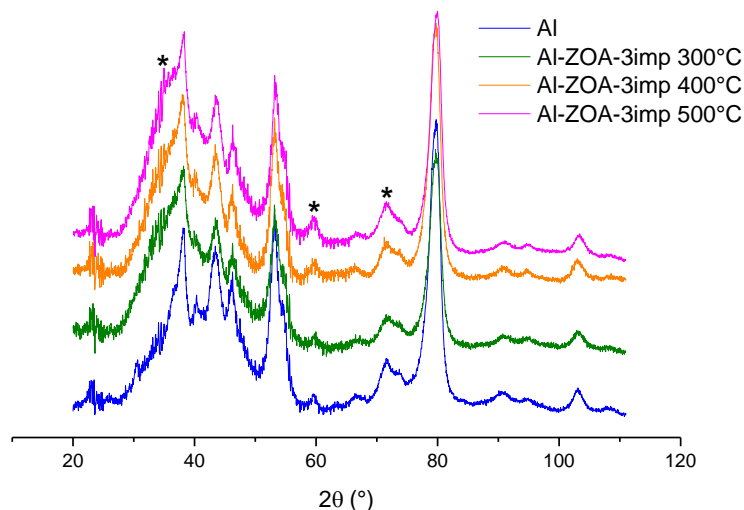


**Figure IV. 9.** Les diffractogrammes d'Al-ZOA imprégnés 1, 2 et 3 fois calcinés à 500°C et comparés au cliché de la matrice pure

En comparaison avec le diffractogramme de la matrice d'alumine pure (Al), les clichés présentés par la figure IV. 9. montrent que les particules isolées de  $ZrO_2$  se manifestent à certains angles de diffraction dont principalement à  $2\theta=35^\circ$ ,  $60^\circ$  et  $71^\circ$ . Ces angles sont caractéristiques de la phase tétragonale de la zirconite selon les clichés de diffraction des nanopoudres de  $ZrO_2$  (fig. IV. 7. et annexe II). Réellement, il ne s'agit pas de pics bien définis mais plutôt des épaulements de la forme initiale du diffractogramme de Al. Ces épaulements croissent en intensité avec l'augmentation du nombre d'imprégnation. Ceci prouve que les particules insérées de  $ZrO_2$  ne sont pas entièrement cristallisées. Les autres valeurs de  $2\theta$  marquées sur le diffractogrammes de la figure précédente reviennent à des déformations légères de la forme initiale du clichés de Al et sont :  $40^\circ$ ,  $43^\circ$ ,  $66^\circ$  et  $71^\circ$ . Ils peuvent être les prémices de pics caractéristiques de  $ZrO_2$  selon la phase tétragonale ou autre et qui pourraient être mieux définies avec l'augmentation de la température de cristallisation.

## b. Effet de température sur les nanoparticules isolées de ZOA sur alumine à 3 imprégnations

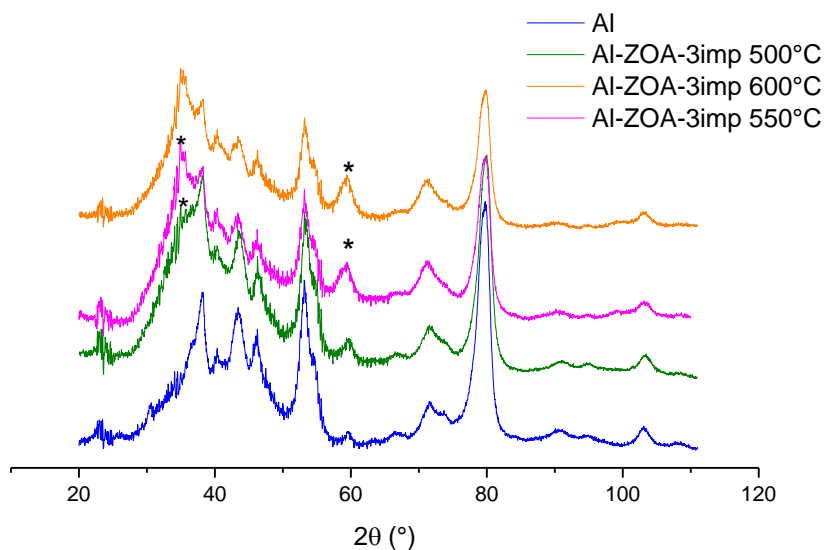
❖ Al, Al-ZOA à 300, 400 et 500°C :



*Figure IV. 10. Les diffractogrammes d'Al-ZOA-3imp calcinés à 300, 400 et 500°C et comparés au cliché de la matrice pure*

Les diffractogrammes de la figure IV. 10. confirment les conclusions apportées par la figure précédente (fig. IV. 9.) concernant les valeurs de  $2\theta$  distinguées pour la diffraction de  $ZrO_2$  : l'intensification des précurseurs de pics à  $35^\circ$ ,  $59^\circ$  et  $71^\circ$ . Sachant que ces signaux ne sont pas encore des pics bien définies mais plutôt des bandes larges, nous concluons que la zircone insérée aux pores de la matrice d'alumine est amorphe jusqu'à 500. Rappelons que selon les résultats ATG-ATD (fig. IV. 2.) et les diffractogrammes (fig. IV. 7.) investies sur les nanopoudres de  $ZrO_2$ , la température de cristallisation des poudres de Zr Nano est de  $410^\circ C$ .

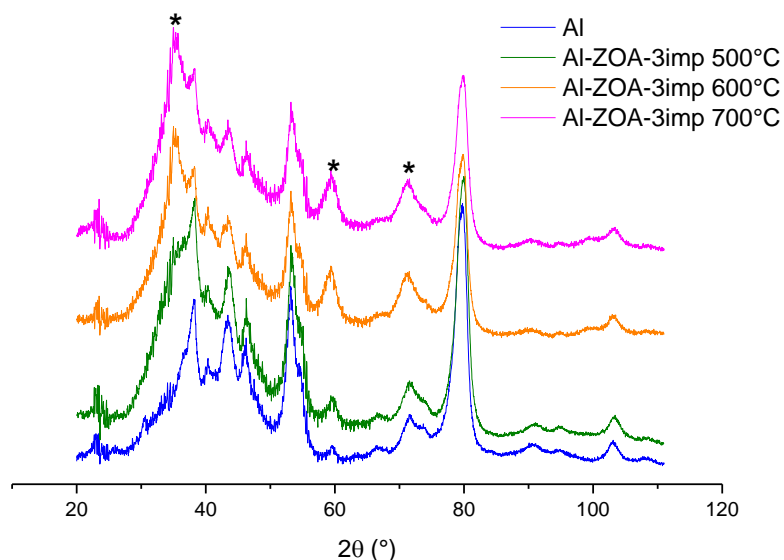
❖ Al, Al-ZOA à 500, 550 et 600°C



**Figure IV. 11.** Les diffractogrammes d'Al-ZOA-3imp calcinés à 500, 550 et 600°C comparés au cliché de la matrice pure

Les clichés de la figure IV. 11. montrent que la température de transition de phase pour les nanoparticules isolées insérées dans la matrice d'alumine a lieu entre 500 et 550°C : le signal à  $2\theta=35^\circ$  passe d'une forme large à 500°C à un pic bien révolu à 550°C.

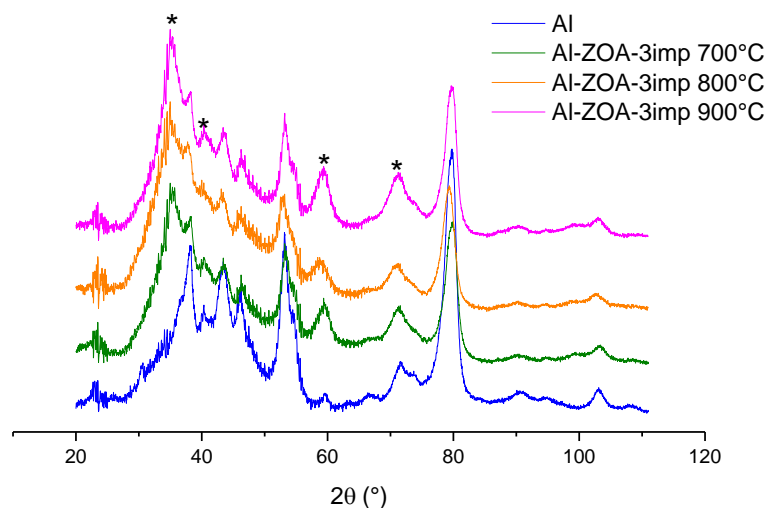
❖ Al, Al-ZOA à 500, 600 et 700°C



**Figure IV. 12.** Les diffractogrammes d'Al-ZOA-3imp calcinés à 500, 600 et 700°C comparés au cliché de la matrice pure

Suivant les diffractogrammes de la figure IV. 12., il y a apparition d'un pic bien défini à  $2\theta=35^\circ$ . D'ailleurs, l'évolution du signal à ce même angle de diffraction entre 500 et 600°C est brusque ce qui prouve que la température de transition de phase pour les particules isolées de  $ZrO_2$  est comprise entre ces deux températures. La précision de cette valeur sera étudiée dans le paragraphe suivant. En comparant les diffractogrammes d'Al-ZOA-3imp calcinés à 500 puis à 600°C, nous concluons aussi une augmentation de l'intensité des pics à 59 et 71° dû à l'avancement de l'état de cristallisation des particules de  $ZrO_2$ . A 700°C, les pics détectés à 600°C s'intensifient davantage.

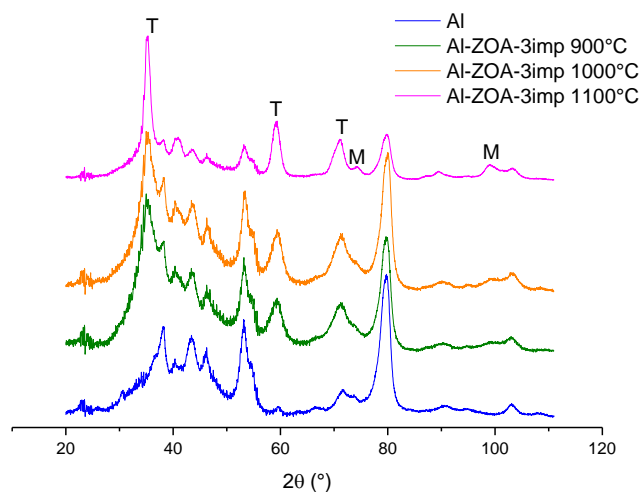
❖ Al, Al-ZOA à 700, 800 et 900°C



**Figure IV. 13.** Les diffractogrammes d'Al-ZOA-3imp calcinés à 700, 800 et 900°C comparés au cliché de la matrice pure

Entre 700 et 900°C, la cristallinité de la phase tétragonale des particules dispersées de  $ZrO_2$  s'accroît par l'intensification des pics situés à  $2\theta = 35, 59$  et  $71^\circ$  (fig. IV. 13). De plus, le pic à  $43^\circ$  qui existait avec l'alumine pure avec une intensité faible s'intensifie encore. Donc, jusqu'à 900°C, la phase tétragonale se définit mieux sur la structure de  $ZrO_2$  insérée dans la matrice d'alumine sans noter encore la formation d'une autre phase notamment la monoclinique. A 900°C, le pic situé à  $40^\circ$  augmente d'intensité d'une façon notable. Ce pic aussi réfère à la phase tétragonale de  $ZrO_2$ .

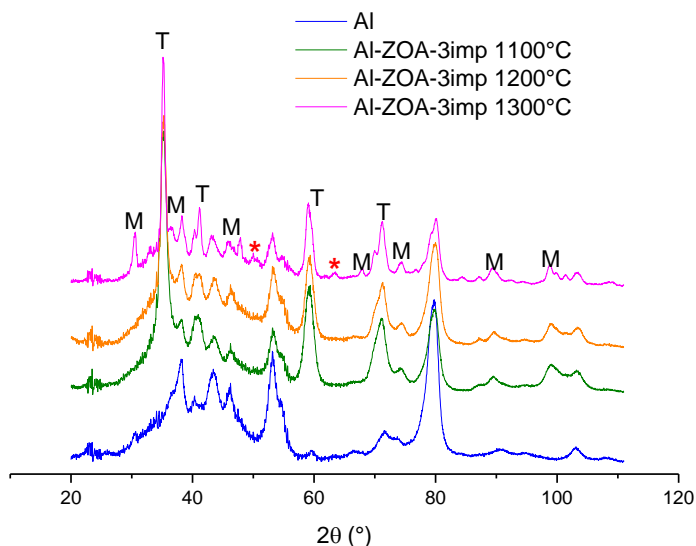
❖ Al, Al-ZOA à 900, 1000 et 1100°C



**Figure IV. 14.** Les diffractogrammes d'Al-ZOA-3imp calcinés à 900, 1000 et 1100°C comparés au cliché de la matrice pure

De même, jusqu'à 1000°C, les pics signalés auparavant à 35, 40, 59 et 71 s'intensifient encore (fig. IV. 14.). Sauf qu'entre 1000 et 1100°C, un changement brusque a lieu. Si nous prenons le pic caractéristique de l'alumine situé à 80° comme référence (son intensité reste invariable), son intensité est sensiblement égale à celle du pic de la phase tétragonale de la zirconite à 35° à 1000°C et elle vaut le un tiers du même pic à 35° à 1100°C. Nous rapportons aussi l'apparition de deux pics à 74 et 99° typique de la phase monoclinique de ZrO<sub>2</sub> selon les analyses investies sur les nanopoudres de ZrO<sub>2</sub> (fig. IV. 7.) et l'annexe II.

❖ Al, Al-ZOA à 1100, 1200 et 1300°C



**Figure IV. 15.** Les diffractogrammes d'Al-ZOA-3imp calcinés à 1100, 1200 et 1300°C comparés au cliché de la matrice pure

A 1200°C, le pic à 74° se résolve plus nettement ce qui montre qu'il est caractéristique de l'évolution de la cristallinité de  $ZrO_2$  (fig. IV. 15). Le pic large à  $2\theta=89^\circ$  se dédouble à partir de 1200°C. A 1300°C, nous notons l'apparition de nouveaux pics en parallèle avec l'augmentation des pics de la phase tétragonale de  $ZrO_2$ . Ces nouveaux pics sont situés à  $2\theta$  à 30, 37, 47 et 63, 68 et 89° et ils appartiennent à la phase monoclinique de la zircone. Ainsi, entre 1100 et 1300°C, la phase monoclinique se définit de plus en plus au niveau du réseau cristallin des nanoparticules de  $ZrO_2$  insérées dans la matrice poreuse d'alumine. Notons que la phase monoclinique est déjà formée à 500°C dans le réseau des nanopoudres (fig. IV. 7.). Deux pics à 50 et 63° apparaissent à 1300°C et ils ne réfèrent à aucune des deux phases tétragonale ou monoclinique de la zircone. Ils sont susceptibles d'être relatifs à la matrice d'alumine calcinée déjà à 1300°C.

**Tableau IV. 4.** *L'évolution de la taille des cristallites des nanoparticules isolées de ZOA en fonction de la température*

<b>Température de calcination (°C)</b>	<b>Taille des cristallites de ZrO<sub>2</sub> (nm)</b>
<b>500</b>	--
<b>600</b>	5,2
<b>700</b>	5,2
<b>800</b>	4,7
<b>900</b>	4,2
<b>1000</b>	4,6
<b>1100</b>	6,2
<b>1200</b>	6,2
<b>1300</b>	8,7

Les résultats montrent que la cristallisation des particules de ZrO<sub>2</sub> supportées par l'alumine commence à une température comprise entre 500 et 550°C sachant que les agglomérats des nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> cristallisent à 410°C. De plus, l'apparition de la phase monoclinique qui est plus stable se déroule à 1100°C pour les nanoparticules isolées alors que sa formation a lieu depuis 500°C sous air pour les nanopoudres de ZrO<sub>2</sub>. Ainsi, la fixation des nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> sur le support d'alumine a eu deux résultats conséquents et fortement corrélés :

- ✓ La dispersion des particules dans la matrice poreuse d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a permis de fixer ces particules en diminuant leur diffusion et donc par la suite le grossissement des grains et leur transformation. Ceci explique le retardement de cristallisation par rapport aux nanopoudres
- ✓ La dispersion des particules a permis de stabiliser la phase tétragonale et sa persistance pure jusqu'à 1100°C, température d'apparition de la phase monoclinique.

Le paramètre qui contrôle les transformations phasiques des nanoparticules est l'énergie de surface, qui s'ajoute à l'énergie volumique de formation de phases cristallines. La contribution relative de cette énergie surfacique augmente quand la taille des particules  $2R$  diminue selon le rapport surface/volume  $\sim 1/R$ . Ceci peut conduire à une inversion de phases, où une phase thermodynamiquement moins stable d'un solide massif devient stable pour une taille critique  $R \leq R^*$ . Une estimation des tailles critiques (en termes de surface spécifique) pour des oxydes d'Al, Ti et Zr peut être trouvée dans l'article de Navrotsky et al. (Navrotsky A., 2003).



Dans nos expériences, une augmentation de température du traitement thermique intensifie le transport de masse surfacique dans la structure ultraporeuse d'alumine, conduisant à la croissance des nanoparticules de  $ZrO_2$ . Les mesures DRX peuvent nous permettre une observation de l'apparition de nouvelles phases (pics aux angles  $2\theta$ ) ainsi qu'une estimation de taille des cristallites ( $\Delta\theta_{1/2}$ ), par la formule de Scherrer :

$$2R = \frac{K\lambda}{\Delta\theta_{1/2} \cos \theta}$$

$K=0.9$  et un facteur de forme et  $\lambda=1,788965 \text{ \AA}$  (cobalt  $k_\alpha$ ).

Nous avons observé une transformation de phase amorphe-tétraogonale de  $ZrO_2$  à partir de la température  $T \geq 500^\circ\text{C}$ . Parmi les pics annotés sur les diffractogrammes des nanoparticules isolées, le pic situé à  $2\theta=59^\circ 4'$  est privilégié pour faire une estimation de la taille des cristallites selon la méthode de Scherrer vu qu'il est le moins contaminé par les pics d'alumine. Nous remarquons que le pic de l'échantillon à traiter à  $500^\circ\text{C}$  est d'une intensité trop faible pour pouvoir y apporter une estimation de taille des cristallites. Par conséquence, les tailles des nanoparticules ont été obtenues pour les échantillons traités entre  $600$  et  $1300^\circ\text{C}$  (voir tableau IV. 4). Nous voyons que la taille de nanoparticules (légèrement surestimée par la formule de Scherrer) initialement déposées de  $2R=3.6 \text{ nm}$  reste constante pour des températures inférieures à  $1000^\circ\text{C}$ . Une nette augmentation de la taille commence à des températures plus élevées accompagnée par l'apparition de pics de phase monoclinique (thermodynamiquement stable pour le  $ZrO_2$  massif). Notre travail permet une estimation de taille critique  $2R^* \approx 6 \text{ nm}$  des particules isolées de  $ZrO_2$ . En dessous de cette taille, nous assistons à une inversion d'équilibre de phases monoclinique-tétraogonale, telle que la phase tétraogonale métastable dans le cas des matériaux massifs devient la phase plus stable pour les nanoparticules isolées. Le même effet concerne apparemment une transformation phasique amorphe-tétraogonale, qui commence à des températures entre  $500$  et  $550^\circ\text{C}$  considérablement plus élevées par rapport à celle caractéristique de la zircone nanométriques massif ( $\sim 400^\circ\text{C}$ ).

Ces résultats sont concordants avec les études des nanoparticules isolées de  $TiO_2$ . Khatim et al. (Khatim, O., 2013) et Bouslama et al. (Bouslama M., 2011, Bouslama M., 2012) ont démontré que les transformations de phases amorphe-anatase et anatase-rutile de  $TiO_2$  ont lieu respectivement à  $550^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$ . Dans le cas des poudres agglomérées de  $TiO_2$ , la cristallisation de  $TiO_2$  amorphe commence à des températures  $\sim 350^\circ\text{C}$  et celle de rutile devient significative à  $600^\circ\text{C}$  (Azouani R., 2009; Rao C. N. R., 1961 ; Zhang H., 2000) ou même vers  $465^\circ\text{C}$  avec une cinétique très lente (Gribb A. A., 1997).

Par conséquent, les aboutissements sont concordants pour la cristallisation des particules isolées de  $ZrO_2$  et de  $TiO_2$ . L'isolation des particules permet de retarder la cristallisation d'une part et de stabiliser les phases moins stables d'autre part. Cette étude est pertinente et permet de privilégier des phases cristallines qui possèdent des propriétés plus intéressantes que les autres. A titre indicatif, les sites actifs acides sur  $ZrO_2$  sulfatée pour la catalyse sont plus forts avec la phase tétragonale que la monoclinique (Huang B. C., 1999 ; Spielbauer D., 1996).

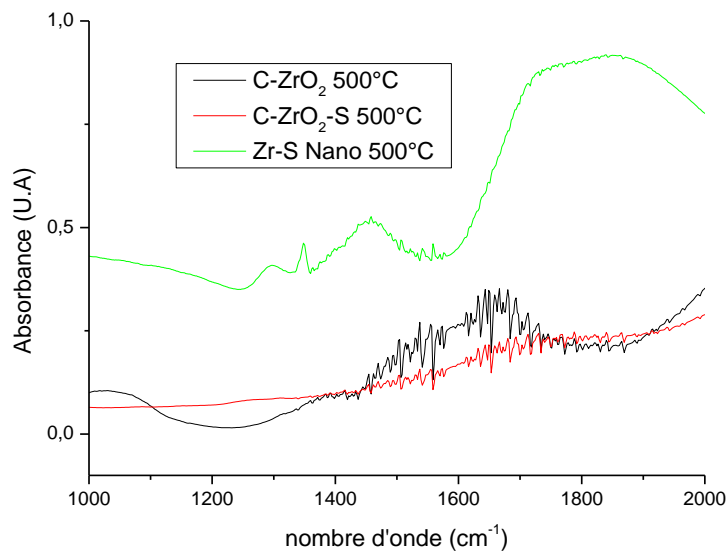
#### **IV. 3. Fonctionnalisation des nanodépôts et des poudres de ZOA : imprégnation humide de $ZrO_2$ par l'acide sulfurique**

La sulfatation de  $ZrO_2$  pourrait se faire via différents réactifs et qui sont principalement les sels de sulfates (Na, Ca, ...) et l'acide sulfurique,  $H_2SO_4$ . Le choix était porté sur l'acide sulfurique vu que son emploi évite la contamination par les métaux alcalins (Ca, Na, ...).

##### **IV. 3. 1. Principe de sulfatation : imprégnation humide**

Il est reconnu que les oxydes hydriques possèdent une capacité de sorption élevée. Au dessous du point piézo-électrique (pH acide de solution de sulfatation), la surface de l'oxyde est chargée positivement et cette charge est compensée par une adsorption préférentielle d'espèces anioniques et qui sont les ions sulfates (Ivanov V. K., 2013).

Maintenant, devons-nous effectuer la sulfatation avant ou après la calcination d'oxo- $ZrO_2$  ? Pour avoir une réponse à cette question, Nous avons procédé à la sulfatation des poudres Zr Nano. Une partie de ces poudres subissent une sulfatation avant une calcination à  $500^\circ C$  (Zr-S Nano) sous air tandis que l'autre partie est imprégnée après la calcination à  $500^\circ C$  (C- $ZrO_2$ -S). Nous effectuons une analyses structurale par la technique DRIFT sur deux poudres sulfatées avant et après calcination et seront comparées au spectre de la poudre pure (Zr Nano).



**Figure IV. 17.** Les spectres DRIFT des poudres  $ZrO_2$ ,  $C-ZrO_2-S$  et  $Zr-S$  Nano calcinées à  $500^\circ C$

D'après les spectres DRIFT de la figure IV. 17., toutes les espèces n'ont pas de signature vers  $1430\text{ cm}^{-1}$  qui réfère selon les interprétations annotées avec les caractérisations DRIFT des poudres  $Zr-S$  Nano (voir ultérieurement au paragraphe IV. 5. 6.) au complexe ou une partie du complexe actif  $ZrO_2-SO_4^{2-}$ . Cette comparaison permet d'accéder à la conclusion suivante : le mode opératoire d'élaboration des poudres  $Zr-S$  Nano par sulfatation des poudres oxo- $ZrO_2$  amorphes est une voie pertinente pour créer un complexe  $ZrO_2-ZO_4^{2-}$  stable vis-à-vis des traitements thermiques. D'ailleurs, le spectre de  $C-ZrO_2-S$  à  $500^\circ C$  a la même forme que celui de  $Zr$  Nano calcinée à la même température.

Ainsi, le mode de sulfatation affecte la structure du matériau. La sulfatation à partir d'un corps amorphe permet d'avoir un complexe stable aux températures élevées via les groupements hydroxyles plus dense à l'état amorphe. Ainsi, nous choisissons de réaliser la sulfatation de tous les matériaux de ZOA (poudre ou nanodépôt) à l'état amorphe.

La structure des nanopoudres et des nanodépôts amorphes est riche en groupements hydroxyles ce qui lui permet d'être soluble dans l'acide sulfurique même à des concentrations relativement faibles comprises entre  $0,05$  et  $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ . A l'état, la surface du matériau est lieu de compétition entre 2 réactions :

- ✓ la dissolution de  $ZrO_2$  par l'acide sulfurique qui s'accrût avec l'augmentation de la concentration de  $[H^+]$  d'une part et

- ✓ la sulfatation par équilibre physico-chimique entre les anions  $\text{SO}_4^{2-}$  d'une part et le réseau 3D de  $\text{ZrO}_2$  d'autre part. Plus la concentration des sulfates est importante, plus l'imprégnation de l'oxyde est efficace.

Compte tenu que les nanodépôts sont plus sensibles au problème de dissolution (perte de la phase active sans pouvoir l'évaluer visiblement), il est nécessaire de suivre l'évolution de l'épaisseur des nanodépôts de ZOA sur la silice en contact d'une solution aqueuse de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Considérant que la sulfatation induit certainement la dissolution d'une partie du réseau d'agglomérat, la masse des nanodépôts introduite au début de la sulfatation sera réduite à la fin de la sulfatation. A la fin, la masse de  $\text{ZOA-SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$  injectée au procédé « Green-Oil » devrait donc être préalablement quantifiée. Le suivi de l'évolution de l'épaisseur des nanodépôts en fonction de la concentration de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et le temps de contact permet d'évaluer s'il est judicieux de privilégier une sulfatation dans un milieu concentré pour une durée de traitement relativement courte ou bien une sulfatation dans un milieu dilué pour un temps de contact prolongé.

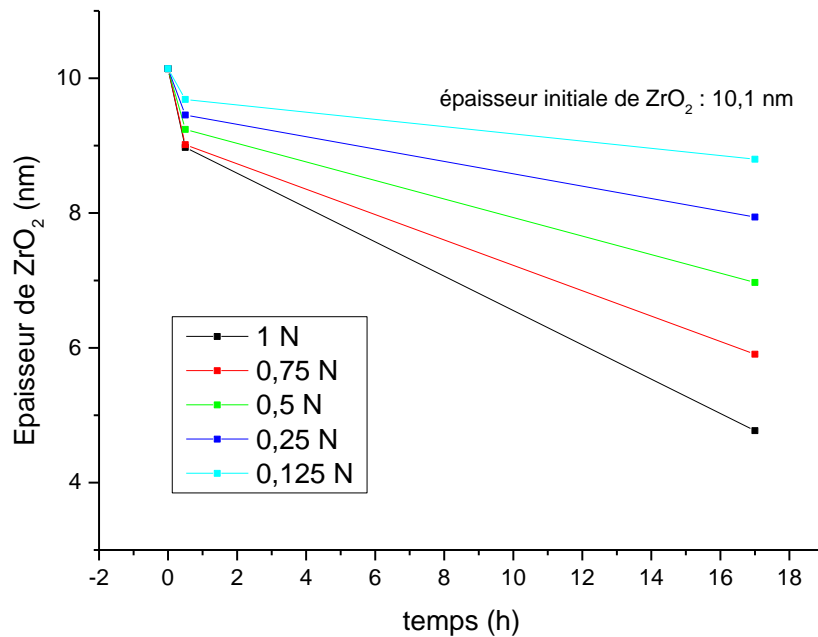
#### IV. 3. 2. Sulfatation et mesure de l'épaisseur de nano-coatings sulfatés

Pour réaliser ces mesures, une série de solutions de 50mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à des concentrations différentes a été préparée : 0,125N, 0,25N, 0,5N, 0,75N et 1N. Les nanodépôts de ZOA sur les billes de verres borosilicaté sont prises comme modèle pour pouvoir estimer facilement l'uniformité du dépôt à l'issue de la sulfatation en raison de la simplicité de la géométrie du support. Dans chaque solution, des masses égales de  $\text{ZOA/SiO}_2$  amorphe (séché à  $80^\circ\text{C}$ ) de 5g a été introduite. Un prélèvement du milieu réactionnel est effectué après 30 min de mélange puis après 17h. Pour déterminer l'épaisseur totale de  $\text{ZOA/SiO}_2$ , une masse de 2g du même lot de nano-coatings a été dissoute dans 20mL d'acide sulfurique concentré (97% masse). Les résultats issus de cette analyse sont regroupés dans le tableau IV.4.

**Tableau IV. 4.** L'épaisseur des nanodépôts de  $\text{ZOA-SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$  à l'issue de la sulfatation en fonction de la concentration de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et du temps de contact

$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (N)	1	0,75	0,5	0,25	0,125
temps (heure)	e( $\text{ZrO}_2$ ) (nm)	e( $\text{ZrO}_2$ ) (nm)	e( $\text{ZrO}_2$ ) (nm)	e( $\text{ZrO}_2$ ) (nm)	e( $\text{ZrO}_2$ ) (nm)
0	10,14	10,14	10,14	10,14	10,14
0,5	8,973	9,013	9,242	9,454	9,687
17	4,770	5,904	6,970	7,940	8,800

La figure IV.18. montre l'évolution de l'épaisseur de la couche de ZOA déposée sur une bille de verre borosilicaté de 1mm de diamètre. Ce type de support a été pris comme modèle de support sphérique non poreux pour pouvoir estimé l'homogénéité de l'épaisseur du dépôt après la sulfatation.



**Figure IV.18.** L'évolution de l'épaisseur de ZOA déposée à la surface du support de silice en fonction de la concentration de l'acide sulfurique et du temps

Ces résultats confirment l'explication présentée sur la compétition entre le phénomène de dissolution du ZOA d'une part et la sulfatation d'autre part. Concernant la sulfatation sur 30 min de temps de contact, elle est jugée inadéquate pour imprégner un nombre suffisant de groupements sulfates dans le réseau de ZOA. Pour les sulfatations sur 17h, nous remarquons que pour les concentrations de 0,1N et 0,75N, entre 50 et 40% de l'épaisseur initiale de ZOA ( $e_{init}=10,1$  nm) est dissoute, ce qui est important par rapport à la masse de la phase active pour les nanocoatings. Contrairement aux milieux dilués (0,125N et 0,25N), la perte de masse de la phase active est estimée de 10 et 20% sauf que la concentration des  $SO_4^{2-}$  est faible ce qui limite la sulfatation du ZrO<sub>2</sub>. Avec la concentration 0,5N, l'épaisseur est réduite de 30% seulement. Sur la base de cette analyse, les conditions de sulfatation choisies pour les nanodépôts de ZOA sur la silice sont 17h de temps d'imprégnation avec une concentration de 0,5N de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Une masse de 6,635 g de ZOA/SiO<sub>2</sub> qui correspond à une masse de 0,700 g de phase active oxo-ZrO<sub>2</sub> en poudre est introduite dans 100 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 N. ces conditions correspondent à un rapport atomique  $x_{SO_4^{2-}}/x_{Zr} = 2,2 \%$ .

Après l'écoulement du temps de sulfatation, les nano-coatings sont filtrés par filtre Buchner. Le matériau sulfaté est porté à 80°C pendant 24h pour être traité par la suite aux températures souhaitées. Les poudres Zr Nano et ZrMicro sont sulfatées dans les mêmes conditions que celles appliquées aux nanodépôts pour devenir Zr-S Nano et Zr-S Micro. A la fin de l'étape de sulfatation, les poudres sont récupérées par centrifugation et séchées pendant 30h environ à 80°C.

Les conditions de sulfatation pour les deux formes de catalyseurs sont résumées dans le tableau IV. 5.

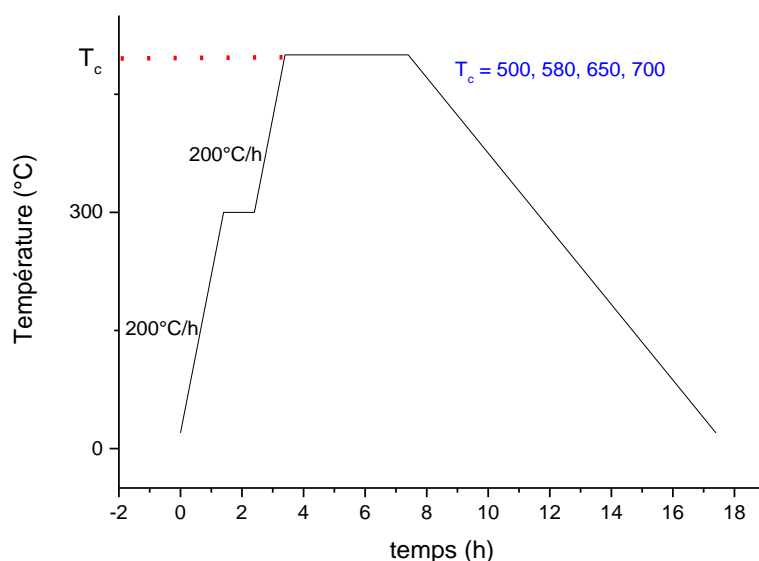
**Tableau IV.5** Conditions de sulfatation des poudres et nanodépôts de ZrO<sub>2</sub>

Forme du catalyseur	Volume de la solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5N (mL)	Masse de ZrO <sub>2</sub> introduite (g)
Zr Nano, Zr Micro	50	0,700
ZOA/SiO <sub>2</sub>	100	6,635

#### IV. 4. Traitement thermique des nanodépôts et poudres catalytiques de ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Le catalyseur amorphe possède des sites catalytiques en état chaotique. De plus, après le séchage à 80°C, le matériau sulfaté contient des résidus organiques et aqueux qui peuvent masquer les sites actifs. Ces deux raisons impliquent qu'un traitement thermique à des températures plus élevées permet de résoudre ces deux problèmes en créant des sites catalytiques bien définis et en éliminant les impuretés résiduelles sur le catalyseur.

Les oxo-ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SiO<sub>2</sub> sont traités sous flux d'O<sub>2</sub> en vue d'éviter la sous stœchiométrie de ZrO<sub>2</sub> ainsi que la formation de dépôts carbonique à l'issu de l'oxydation des radicaux alcoxydes. La calcination s'effectue à une pression d'O<sub>2</sub> de 0,5 bar dans un four tubulaire vertical pour les 4 températures suivantes : 500°C, 580°C et 700°C selon le programme détaillé par le schéma de la figure IV.19.



**Figure IV.19.** Programme de traitement thermique de  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  dans le four tubulaire sous  $O_2$

➤ **Stockage des catalyseurs :**

Les catalyseurs sont conservés dans la boîte à gants pour les conserver à l'abri de l'humidité et des impuretés.

**IV. 5. Caractérisation des catalyseurs**

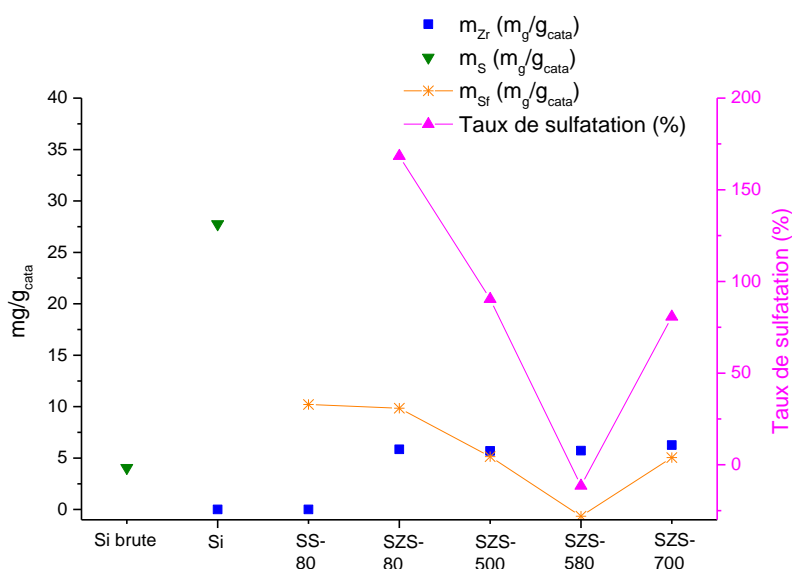
**IV. 5. 1. Analyse élémentaire de la composition chimique des nanodépôts catalytiques de  $ZrO_2-SO_4^{2-}/SiO_2$  par ICP-OES**

Pour accéder à la composition chimique en éléments Zr et S des nanodépôts catalytiques avant et après traitement thermique, la technique ICP-OES est employée. Pour y parvenir, une masse bien déterminée de chaque lot de nanodépôts est mise en contact avec 20 mL d'acide nitrique concentré 70% massique de chez *Sigma-Aldrich*. Le mélange est porté à 55°C pendant 28h puis à 20°C pour plus que 7 jours. Par la suite, un volume bien déterminé de ce mélange est dilué dans l'eau distillée. La solution ainsi obtenue est analysée par ICP. Le tableau IV. 6. regroupe les résultats des analyses effectuées sur les nanodépôts de  $ZrO_2-SO_4^{2-}/SiO_2$  notés SZS portés à plusieurs températures. Le support de gel de silice noté Si sans dépôts brute et avec traitement de surface (voir paragraphe a. page 126) subit la même préparation et les résultats de son analyse seront considérés comme la réponse de la matrice vierge.

**Tableau IV. 6.** Composition élémentaire des catalyseurs en nanodépôts testés lors des essais d'estérification

Catalyseur	Taux de Zr (mg/g <sub>cata</sub> )	Taux de S (mg/g <sub>cata</sub> )	Taux de S <sub>f</sub> * (mg/g <sub>cata</sub> )	S <sub>f</sub> */Zr (% massique)
Si brute	0	4,061	0	-
Si	0	27,76	0	-
SS-80	0	37,97	10,21	-
SZS-80	5,852	37,61	9,853	168,3
SZS-500	5,691	32,90	5,142	90,35
SZS-580	5,723	27,10	-0,657	-11,48
SZS-700	6,264	32,81	5,0561	80,72

\* : S<sub>f</sub> est la teneur en soufre sur le catalyseur sulfaté en soustrayant la contribution du support Si, S<sub>f</sub>=S<sub>cata</sub>-S<sub>Si</sub>



**Figure IV. 20.** La variation de la composition élémentaire et du taux de sulfatation (massique) selon la température de calcination des nanodépôts

Nous rapportons sur la figure IV. 20. les teneurs en S et Zr au sein des matériaux Si et SZS. Cette teneur est normalisée à la masse correspondante de l'échantillon dissoute dans l'acide nitrique. La contribution de la matrice (Si dans l'acide nitrique) en éléments S et Zr a été soustraite de la teneur mesurée au niveau des nanodépôts fonctionnalisés pour obtenir enfin la teneur « effective ». Seules ces valeurs de S et Zr pour les catalyseurs SS et SZS sont



représentées sur les figures IV. 20. Pour les supports brut et traité chimiquement, les valeurs réelles sont reportées sur la figure.

La quantité de Zr reste invariable en fonction de la température de calcination pour les nanodépôts SZS amorphes et cristallisés. La même constatation est à reporter concernant la teneur en S pour les nanodépôts traités thermiquement à plus que 500°C à l'exception du catalyseur C/SZS-580. Cette stabilité de la quantité du soufre sera vérifiée par les résultats des analyses ATG-ATD des poudres de  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  qui permettront de déterminer la température de décomposition du complexe  $ZrO_2-SO_4^{2-}$ .

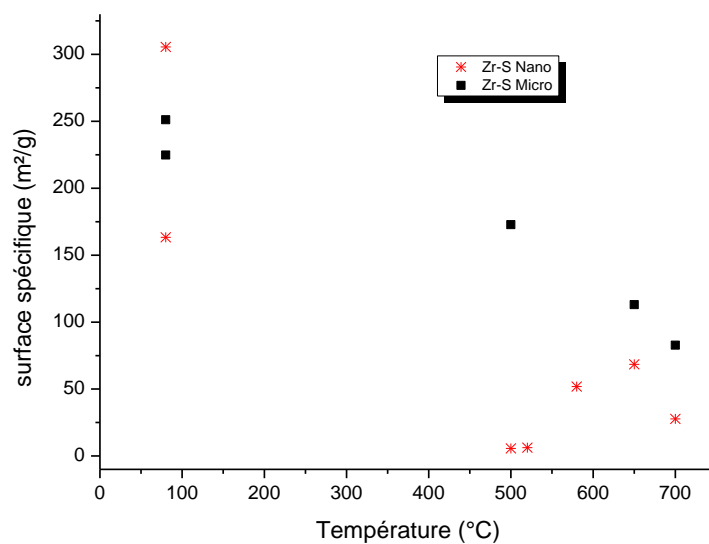
Une analyse sur une matrice brute (Si) et matrice traitée chimiquement par  $H_2SO_4$  concentré (96%) est effectuée pour distinguer la provenance de soufre présent initialement au niveau de la silice de celle due à la sulfatation. Cette comparaison montre que la quantité de S augmente de 7 fois après le traitement de surface avec le  $H_2SO_4$  concentré. Nous concluons donc que dans ce cas de figure, cette méthode de mesure ne permet pas d'accéder à la valeur du taux de sulfatation vu le chevauchement entre la contribution de la matrice d'une part et la contribution de la sulfatation d'autre part dans le teneur en soufre. Nous retenons les mesures de l'analyse élémentaire par EELS qui seront présentées ultérieurement dans le paragraphe IV. 5. 5.

#### **IV. 5. 2. Mesure des surfaces spécifiques -BET des poudres de $ZrO_2$**

La surface spécifique des poudres est une grandeur majeure pour les matériaux catalytiques, d'où l'importance de la comparer entre les poudres micrométriques et nanométriques et analyser leur évolution sous l'effet de la température de calcination. Les surfaces spécifiques sont déterminées pour les poudres Zr Nano et Zr Micro à 80°C puis pour les poudres Zr-S Nano et Zr-S Micro à différentes températures. Les valeurs de ces grandeurs sont regroupées par le tableau IV. 7 et présentées par la figure IV. 21.

**Tableau IV. 7.** Les valeurs des surfaces spécifiques des catalyseurs nanopoudres et micropoudres traitées à différentes températures de calcination

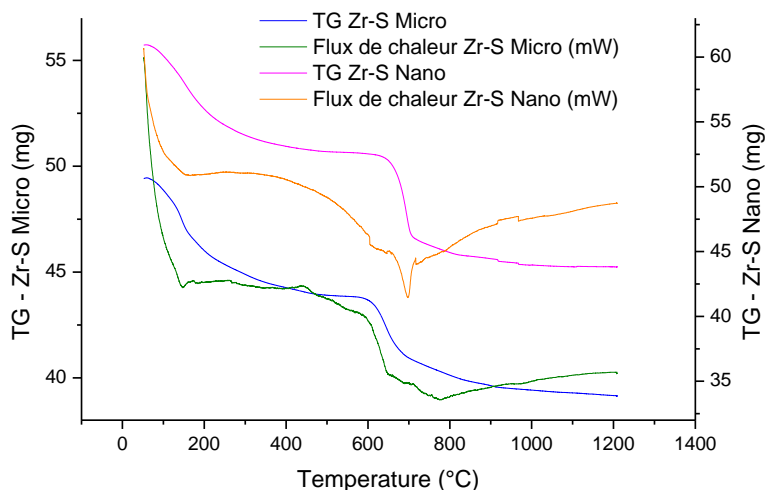
Température de calcination (°C)	Surface spécifique de $ZrO_2-SO_4^{2-}$ nanométrique (m <sup>2</sup> /g)	Surface spécifique de $ZrO_2-SO_4^{2-}$ micrométrique (m <sup>2</sup> /g)
80 (avant sulfatation)	305,58	251,14
80	163,32	224,82
500	5,651	172,75
520	6,273	---
580	51,863	---
650	68,478	113,04
700	27,668	82,782



**Figure IV. 21.** L'évolution des surfaces spécifiques des nanopoudres et micropoudres avant et après sulfatation traitées à différentes températures de calcination

L'évolution des valeurs des surfaces spécifiques en fonction de la température de calcination (fig. IV. 21) pour les poudres nanométrique adopte un profil différent de celui des poudres micrométriques. D'abord, la poudre Zr Nano possède une surface spécifique plus importante de 20% de celle de Zr Micro à 80°C. Ceci est relativement distinct des prévisions qui supposaient que les poudres Zr Nano sont formées de particules plus petites que celles de Zr Micro et donc qui devraient avoir une surface spécifique largement plus importante. Ensuite, la sulfatation fait réduire la surface spécifique de 50% pour les poudres Zr Nano et de seulement 10% pour Zr Micro. Ceci montre que l'agglomération est plus importante au niveau des poudres Zr Nano que les poudres Zr Micro. Ce résultat sera confirmé par les observations MEB et MET. Enfin, concernant les poudres micrométriques, la surface spécifique diminue linéairement sous l'effet de l'augmentation de la température de calcination. Les valeurs diminuent de 172,75 m<sup>2</sup>/g à 500°C jusqu'à 87,782 m<sup>2</sup>/g à 700°C. Cette tendance est expliquée par le fait que les particules de poudre s'agglomèrent sous effet de la chaleur de calcination. Contrairement à cette logique, la surface spécifique des poudres nanométriques passent par un optimum à 650°C égal à 68,478 m<sup>2</sup>/g. Entre 500 et 580°C, la surface spécifique augmente de 10 fois pour atteindre 51,863 m<sup>2</sup>/g à 580°C. Au-delà de 650°C, la surface spécifique se décline encore une fois jusqu'à 27,668 m<sup>2</sup>/g à 700°C. Donc, un processus particulier qui caractérise les particules Zr-S Nano a lieu avant 650°C qui consiste à réduire la surface spécifique rapidement entre 80°C (163,32 m<sup>2</sup>/g) et 500°C (5,651 m<sup>2</sup>/g) qui est le minima pour les températures comprises entre 80 et 700°C. Les raisons expliquant ce processus seront décelées par les observations MET.

### IV. 5. 3. Analyse thermogravimétrique ATG-ATD des poudres Zr-S Nano et Zr-S Micro



**Figure IV. 22.** Analyse ATG-ATD des poudres Zr-S Nano et Zr-S Micro

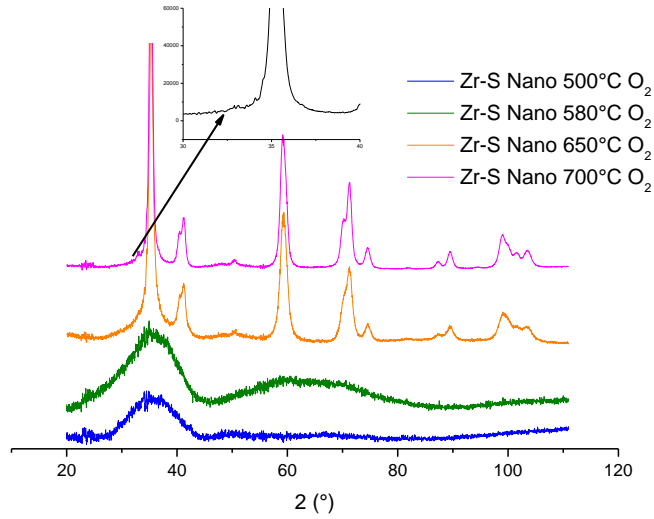
Deux mesures ATG-ATD étaient menées sur les poudres Zr-S Micro et Zr-S Nano. Sur la figure IV. 22., les tracés du flux de chaleur et de pertes de masse y sont rapportés. Les tracés de flux de chaleur pour les 2 poudres sulfatés suivant le même rapport atomique  $x_s/x_{Zr}=2,2$  wt% ne révèlent pas un pic exothermique de cristallisation par contre ils dévoilent chacun une bande endothermique de désorption à plus que 620°C. Pour la poudre Zr-S Micro, cette bande de désorption à  $T \geq 620^\circ\text{C}$  est plate et s'étend jusqu'à 1100°C où la perte de masse de l'échantillon tend vers 0. Pour la poudre Zr-S Nano, la bande de désorption est plus étroite à 700°C et s'élargit de part et d'autre de cette température. La désorption au niveau de la poudre Zr-S Nano s'accompagne d'une perte de masse qui a lieu à deux vitesses différentes : une perte de masse de 8% avec une cinétique rapide entre 650 et 700°C puis une désorption lente entre 700°C et 1100°C accompagnée d'une perte de masse de 5%. Selon plusieurs études, ce pic endothermique correspond à la désorption des sulfates et leur conversion en fragments de molécules de  $\text{SO}_3$  (Xia Q. H., 2002). Compte tenu qu'il y a deux signaux endothermiques différents et continus, ceci est du à l'existence de deux types de groupements sulfatés liés avec deux type différents de liaisons. Ceci confirme la nature des deux groupements sulfatés liés à la zircone avec deux énergie différentes et donc ils se désorbent avec deux vitesses différentes. Ce qui est intéressant pour les courbes de la variation de flux de chaleur en fonction de la température pour les poudres Zr-S Nano et Zr-S Micro est l'absence de pic exothermique caractéristique de cristallisation. Ainsi, l'absence du pic exothermique sur le

tracé ATD des deux matériaux peut être justifiée par la juxtaposition de deux phénomènes thermiques contradictoires : une cristallisation exothermique et une désorption des sulfates endothermiques. Quand ces deux phénomènes se chevauchent ou se juxtaposent, l'un des deux signaux se compense par l'autre selon leur intensité. Autrement, quand les deux matériaux contiennent une teneur élevée en sulfates, l'intensité de la désorption est beaucoup plus élevée que celle de la cristallisation d'où son absence.

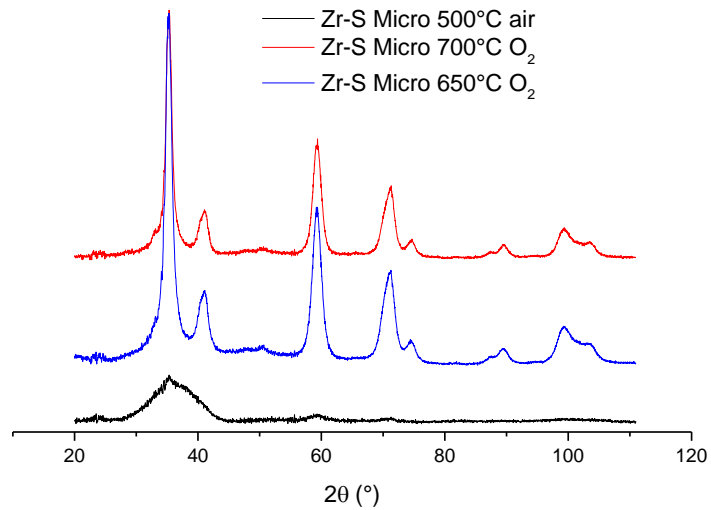
La comparaison des bandes de désorption pour Zr-S Nano et Zr-S Micro montrent que ce phénomène se fait plus ponctuellement au niveau du matériau nanométrique. Les sulfates greffés sur la poudre nanométrique se désorbent brusquement entre 650°C et 700°C. Cette désorption est accompagnée d'une perte de masse de 8%. Contrairement à la poudre Zr-S Nano, la décomposition des sulfates au niveau de Zr-S Micro se fait d'une façon graduelle suivant une bande large qui s'étale jusqu'à 920°C environ. D'ailleurs la perte de masse pour Zr-S Micro entre 650°C et 700°C est de 3% contrairement au 8% de Zr-S Nano.

Des caractérisations DRIFT sont investiguées sur les poudres Zr-S Nano traitées à différentes températures de calcination pour consolider les conclusions concernant la décomposition des sulfates. Ces résultats seront présentés ultérieurement.

#### IV. 5. 4. Analyses des structures cristallographiques par DRX des poudres Zr-S Nano et Zr-S Micro



*Figure IV. 23. Diffractogrammes des poudres Zr-S Nano calcinées à 500, 580, 650 et 700°C sous  $O_2$*



*Figure IV. 24. Diffractogrammes des poudres Zr-S Micro calcinées à 500, 650 et 700°C*

Les diffractogrammes de RX des poudres Zr-S Nano traitées à 500, 650 et 700°C (fig. IV. 23) montrent que ce matériau cristallise selon la phase tétragonale. Les pics situés à  $2\theta$  (°) : 35,25 ; doublet 41,27 ; 59,20 ; doublet 71,25 ; 74,62 ; doublet 89,69 et le triplet 99,09-103,52 sont caractéristiques de la phase tétragonale (Annexe II). Egalement, pour la poudre Zr-S Micro (fig. IV. 24), la sulfatation stabilise la phase tétragonale au détriment de la phase monoclinique jusqu'au moins 700°C.

Ainsi, en faisant la comparaison avec les clichés DRX des poudres Zr Nano et Zr Micro, la sulfatation stabilise davantage la phase tétragonale qui est prédomine jusqu'à 700°C avec les poudres Zr-S Nano et Zr-S Micro. Néanmoins, la phase monoclinique commence à apparaître légèrement avec la poudre Zr-S Nano à 700°C avec un petit pic à 34°. Ce phénomène peut être lié à l'état de surface ou la présence de carbone. Ces hypothèses peuvent être consolidées par les observations MET au paragraphe IV. 5. 5. Les observations par MET peuvent mener à conclure si les domaines de diffractions seraient assimilables aux tailles des grains et donc conclure sur la taille des particules pour les deux poudres à différentes températures.

#### **IV. 5. 5. Observation des poudres sulfatées par Microscopie Electronique à Transmission**

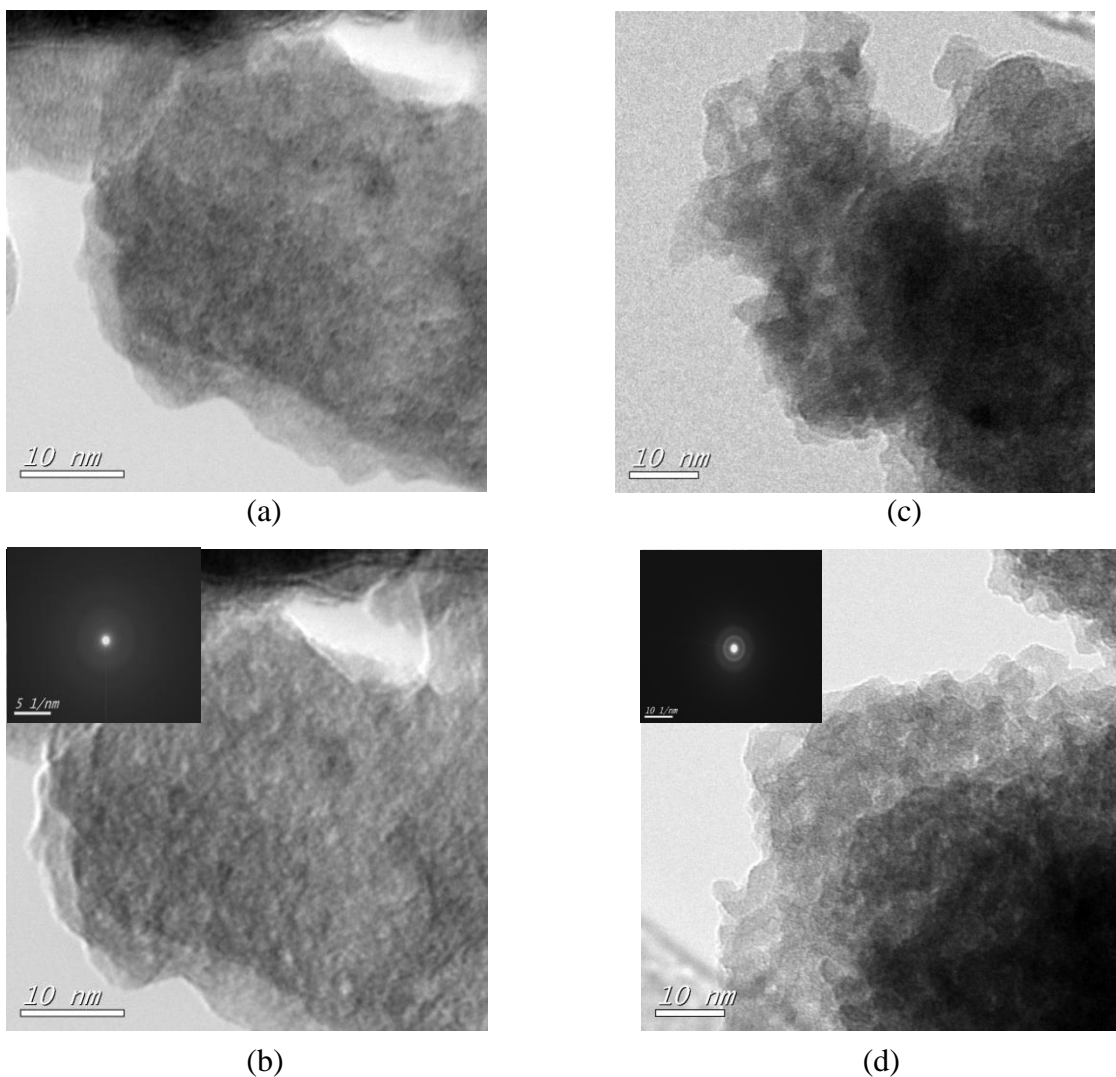
Les analyses par DRX reportées précédemment ont mené à des résultats concluants sur l'effet de sulfatation sur la cristallisation des poudres nanométriques aussi bien que micrométriques. Par ailleurs, certaines particularités caractérisent les poudres nanométriques que se soient au niveau de l'aspect et couleur aussi bien que la structure cristallographique. De plus, les résultats des analyses BET nécessitent des observations de la morphologie des poudres Zr-S Nano et Zr-S Micro à différentes températures pour pouvoir expliquer l'évolution de leur surface spécifique en fonction des températures de calcination. Donc, nous réalisons une série d'imagerie MET sur des les poudres Zr-S Nano et Zr-S Micro à 500°C et 650°C sous O<sub>2</sub>. Ce choix est fait pour pouvoir expliquer le sens d'évolution des surfaces spécifiques des deux poudres, à savoir, apprécier la taille et l'état d'agglomération des particules. Particulièrement, plus d'observations ont été réalisées sur les poudres Zr-S Nano à 500°C sous air et à 520°C sous O<sub>2</sub> en vue d'apporter des explications plus précises concernant l'influence de l'atmosphère et de la température de calcination sur la cristallinité et l'état de surface.

L'ensemble des imageries MET est accompagné par des analyses par spectroscopie EELS pour déterminer la composition élémentaire en Zr, S et C à la surface des poudres. Cette analyse est approximative vu que les mesures sont ponctuelles et ne concernent pas l'ensemble du matériau mais la comparaison entre différents échantillons permet de faire une

approche sur l'évolution de la teneur de ces éléments en fonction de la température. Une attention particulière est apportée à l'élément C vu que sa présence en excès au niveau des catalyseurs inhibe la performance catalytique.

Des clichés de diffraction d'électrons accompagnent quelques images MET pour confirmer les résultats de DRX.

#### A. Zr-S Nano et Zr-S Micro traitées à 500°C



**Figure IV. 25.** Images à microscopie à transmission des poudres Zr-S Nano (a et b) traitée à 500°C sous  $O_2$  et Zr-S Micro (c et d) traitée à 500°C sous air

Les images rapportées par la figure IV. 25. montrent que les poudres Zr-S Nano calcinées à 500°C sous  $O_2$  sont bien colmatées. Les clichés c et d de cette figure montrent un état de surface où les nanoparticules de taille réduite sont agglomérées et forme un bloc non poreux.





Cette observation est en parfaite accord avec la mesure BET de la surface spécifique. Concernant la poudre Zr-S Micro, les images (c) et (d) de la figure IV. 25. révèlent une surface poreuse aérée formée par un ensemble de particules d'un rayon de 3 nm environ. La différence au niveau de la morphologie des deux poudres nanométrique d'une part et micrométrique d'une autre part soutient les mesures BET. Le matériau Zr-S Micro est beaucoup plus poreux que Zr-S Nano pour la même température de calcination ce qui permet d'avoir une densité de sites catalytiques disponibles au niveau des poudres micrométriques plus élevée.

Les clichés de diffraction EELS rapportés sur les images (b) et (d) de la figure IV. 25. sont pris à 80 cm de distance de la caméra par rapport à l'échantillon. Ils affirment que la cristallinité est légèrement plus avancée pour les Zr-S Micro vu que les franges de diffraction sont plus définies par rapport à ceux de Zr-S Nano. Par contre, ces franges restent toujours larges donc les deux matériaux restent encore à l'état amorphe à 500°C et donc la sulfatation permet de retarder la cristallisation. Ce résultat est corrélatif avec les analyses DRX qui montrent que les deux matériaux sulfatés et calcinés à 500°C sont amorphes.

Par ailleurs, l'analyse élémentaire de Zr-S Nano et Zr-S Micro par la spectroscopie de pertes d'énergie EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) est capable d'apporter plus d'éléments de réponse pour comprendre la différence de couleur et encore d'autres aspects des poudres.

**Tableau IV. 8.** Comparaison de l'aspect ainsi que la composition élémentaire des deux poudres Zr-S Nano et Zr-S Micro traitées à 500°C

		<b>Zr-S Nano 500°C O<sub>2</sub></b>		<b>Zr-S Micro 500° Air</b>	
<b>Aspect</b>					
<b>Quantification relative</b>		Ratio Atomique (/O)	Composition (%)	Ratio Atomique (/O)	Composition (%)
<b>Elément</b>	<b>S</b>	0,13	9,05	0,02	1,88
	<b>Zr</b>	0,16	10,96	0,21	16,39

	<b>C</b>	0,18	12,13	0,06	4,79
	<b>O</b>	1,00	67,86	1,00	76,94

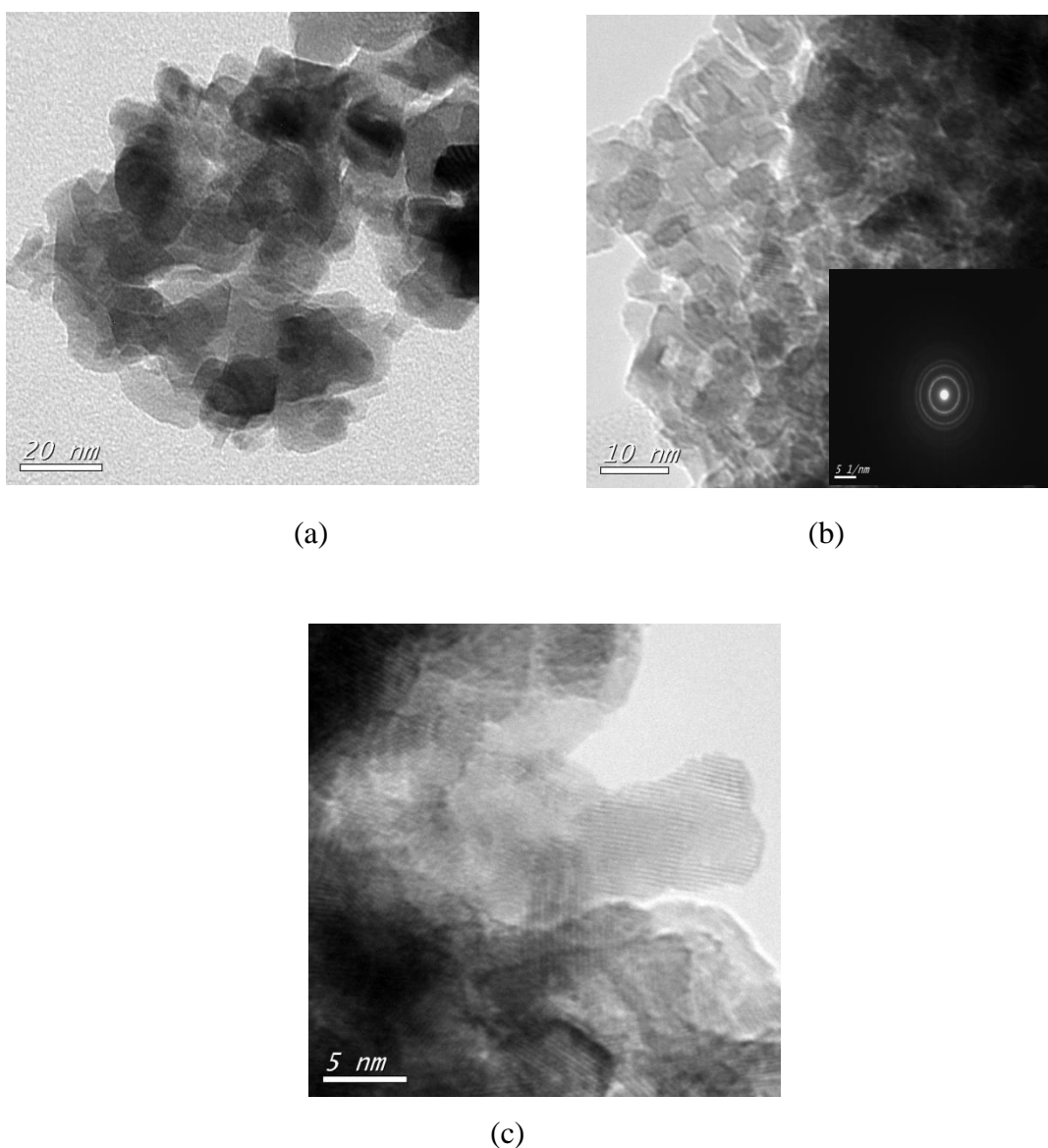
Selon le tableau IV. 8., les résultats par la technique EELS montrent que l'élément S est 4 fois plus élevé dans Zr-S Nano. De même, le carbone est 2,5 fois plus concentré dans la poudre nanométrique. Il en découle une réduction de la teneur de Zr dans la poudre Zr-s Nano de 33% par rapport à Zr-S Micro. Autrement, la poudre nanométrique contient plus de S et de C. Ceci s'explique par la densité des groupements hydroxyles qui est initialement élevée au niveau du xérogel nanométrique permettant par la suite de greffer plus de sulfates mais aussi de piéger les résidus des groupements alcoxydes vu l'énergie de surface élevée des nanoparticules.

La teneur élevée en soufre au niveau de la poudre nanométrique suggère l'hypothèse suivante : le xérogel nanométrique est composé de nanoparticules de taille assez réduite ayant une énergie de surface élevée qui se traduit par une tension surfacique importante. Vu que le milieu de synthèse sol-gel alcoolique est non-miscible avec le milieu aqueux de sulfatation, les nanoparticules ont tendance de se colmater sous effet de tension superficielle ce qui donne l'aspect agglutiné de Zr-S Nano à 500°C (fig. IV. 25. (a) et (b)).

La présence du carbone en excès est considérée comme un poison au niveau de l'activité catalytique.

### **B. Zr-S Nano et Zr-S Micro traitées à 650°C**



Rappelons qu'à 650°C, les deux poudres Zr-S Nano et Zr-S Micro se rejoignent au niveau de la surface spécifique avec un écart de 40% (tel que Zr-S Micro possède la valeur supérieure de 113,04 m<sup>2</sup>/g). De même, au niveau des diffractogrammes des DRX, la structure cristallographique tétragonale est commune pour les deux lots de poudre Zr-S Nano et Zr-S Micro.



**Figure IV. 26.** Images à microscopie à transmission des poudres sulfatées nanométriques (a) et micrométriques (b et c) traitées à 650°C sous  $O_2$

Les poudres Zr-S Nano et Zr-S Micro ont des morphologies différentes (fig. IV. 26). Ils possèdent une taille de particules de 20 et 5 nm respectivement. Selon le cliché de diffraction de l'image (b), la cristallinité est bien visible au niveau des poudres Zr-S Micro à travers des moirés qui n'apparaissent que sous condition de contraste cristallographique. Les résultats de l'analyse EELS effectuée pour Zr-S Nano et Micro à 650°C sont rapportés dans le tableau IV. 9. et permettent de vérifier leur composition élémentaire.

**Tableau IV. 9.** Comparaison de l'aspect et de la composition élémentaire des deux poudres Zr-S Nano et Zr-S Micro traitées à 650°C sous O<sub>2</sub>

		<b>Zr-S Nano 650°C O<sub>2</sub></b>		<b>Zr-S Micro 650° O<sub>2</sub></b>	
<b>Aspect</b>					
<b>Quantification relative</b>		Ratio Atomique (/O)	Composition (%)	Ratio Atomique (/O)	Composition (%)
<b>Élément</b>	<b>S</b>	0,01	0,83	0,03	2,35
	<b>Zr</b>	0,15	12,13	0,21	15,93
	<b>C</b>	0,07	5,98	0,08	5,97
	<b>O</b>	1,00	81,06	1,00	75,75

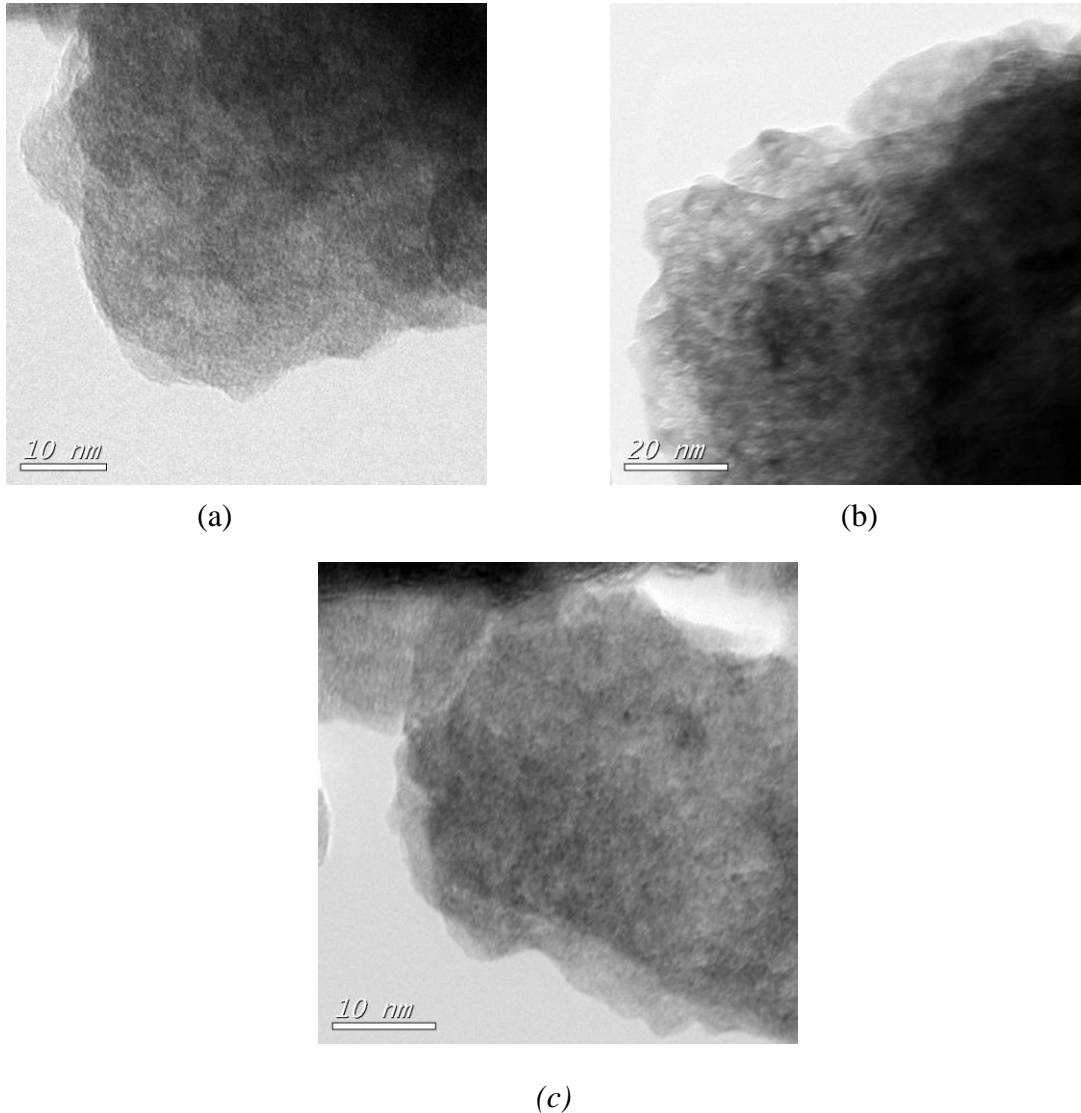
Les deux poudres ont le même aspect à l'œil nu (tableau IV. 9.). Les résultats par spectroscopie à perte d'énergie montrent que les 2 lots de poudres ont quasiment la même composition compte tenu de la précision de méthode de quantification ( $\pm 5\%$ ) (tableau IV. 9).

En conclusion, les poudres Zr-S Micro garde la même composition relative en Zr, S, C et O entre 500 et 650°C. Quant à la morphologie des particules Zr-S Micro, l'augmentation de la température de calcination favorise la croissance de la taille des particules. Cette observation consolide les résultats de BET (réduction de la surface spécifique de 35% en passant de 172,75 m<sup>2</sup>/g à 500°C à 113,04 m<sup>2</sup>/g à 650°C).

Concernant les poudres Zr-S Nano, la morphologie des particules et l'état de surface changent catégoriquement entre 500 et 650°C : le matériau évolue d'une texture coalescente formée de nanoparticules amorphes de 5 nm de diamètre à une texture poreuse constituée de particules cristallisées de 50nm de diamètre environ.

La diminution de S pourrait avoir lieu sauf à des températures élevées aux alentours de 700°C où les sulfates se transforment en  $\text{SO}_x$  qui se dégage en phase gazeuse. Les résidus carboniques s'oxydent et partent en phase gazeuse.

### C. Zr-S Nano à 500, 520 et 650°C






**Figure IV. 27.** Images de microscopie à transmission des poudres Zr-S Nano traitées à 520°C (a et b) et à 500°C (c)

Pour mieux cerner l'état des poudres nanométriques, une imagerie MET complémentaire a été investiguée sur un échantillon Zr-S Nano traité à 520°C sous  $\text{O}_2$ . D'abord, la couleur se différencie nettement de l'échantillon calciné à 500 et 650°C : il s'agit d'une couleur grisâtre différente de la couleur rosée de la poudre calcinée à 500°C et plus proche de la couleur blanche de la poudre traitée à 650°C (tableau IV. 10.). L'aspect suggère la persistance de résidus carboniques. Concernant la taille des particules, les images de l'échantillon calciné à

520°C (fig. IV. 27. (a) et (b)) montrent que les particules gardent sensiblement la même taille de l'échantillon préparée à 500°C. Selon les images prises à une échelle de 20 nm, les poudres préparées à 500 et 520°C sont caractérisées par une coalescence des nanoparticules qui rend la surface non poreuse d'où des valeurs réduites des surfaces spécifiques correspondantes. Pour l'échantillon à 650°C et bien que les particules grossissent sous l'effet de température et de cristallisation, les particules se désagrègent pour former des îlots de grains laissant place à l'apparition de pores et de fissures d'où l'augmentation de la surface spécifique de 10 fois par rapport à la valeur de l'échantillon préparé à 500°C. Sur l'image (c) de la figure IV. 27., les plans atomiques se distinguent facilement ce qui confirme les résultats de DRX qui montrent que la poudre Zr-S Nano est bien cristallisée à 650°C suivant la phase tétragonale.

**Tableau IV. 10.** Comparaison de l'aspect ainsi que la composition élémentaire des poudres Zr-S Nano traitées sous O<sub>2</sub> à 500°C, 520°C et 650°C

		Zr-S Nano 500°C O <sub>2</sub>		Zr-S Nano 520° O <sub>2</sub>		Zr-S Nano 650° O <sub>2</sub>	
<b>Aspect</b>							
<b>Quantification</b>		Ratio Atomique (/O)	Composition (%)	Ratio Atomique (/O)	Composition (%)	Ratio Atomique (/O)	Composition (%)
<b>Élément</b>	<b>S</b>	0,13	9,05	0,02	1,68	0,01	0,83
	<b>Zr</b>	0,16	10,96	0,19	15,29	0,15	12,13
	<b>C</b>	0,18	12,13	0,04	3,10	0,07	5,98
	<b>O</b>	1,00	67,86	1,00	79,93	1,00	81,06

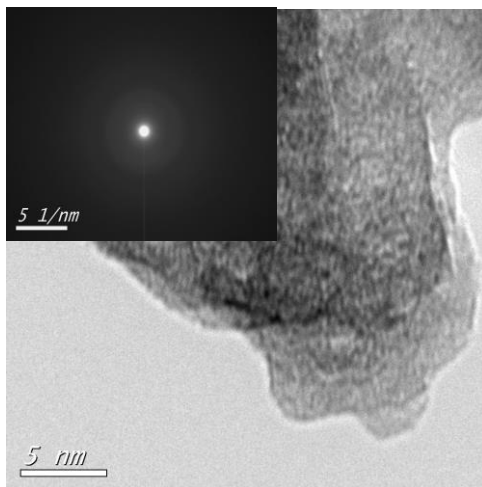
Le tableau ci-dessous montre que l'augmentation de la température de calcination favorise :

- l'élimination de S : la teneur chute de 80% entre 500°C et 520°C puis de 90% entre 500°C et 650°C. Pour expliquer le changement de couleur, la variation de la teneur de soufre pourrait être une hypothèse : à 500°C, les nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> sont fortement couvertes par les groupements sulfatés qui y adhèrent par forces électrostatiques. Cette couche de sulfates pourrait former un film qui absorbe la lumière et réfléchit les ondes dans le domaine restreint du visible qui correspond à la

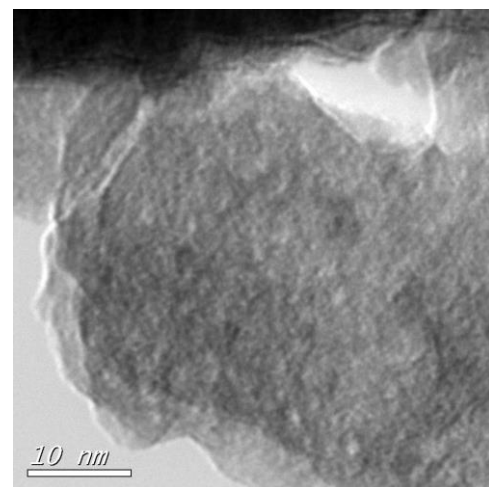
couleur rosée de l'échantillon à 500°C. Avec l'augmentation de la température, les sulfates se désorbent partiellement et laisse une partie de  $ZrO_2$  non couvert d'où la couleur grisâtre à 520°C puis blanche à 650°C. Ce changement de couleur est du à la forme et la taille des particules des poudres Zr Nano. D'ailleurs, nous avons montré que les poudres Zr Nano changent de couleur en passant de 80°C à 500°C (tableau IV. 13).

- la réduction de la teneur de carbone : l'augmentation de la température favorise la réaction d'oxydation exothermique qui permet d'oxyder les résidus carboniques issus des groupements alcoxydes et donc les transformer en gaz carbonique qui se dégage de la surface de Zr-S Nano. Concernant la quantification de la teneur de carbone, la valeur de C est plus élevée à 500°C. Par ailleurs, il est difficile de se prononcer pour la comparaison des deux échantillons à 520°C et 650°C puisque la différence des pourcentages atomiques rentre dans la marge de précision de la méthode de mesure.

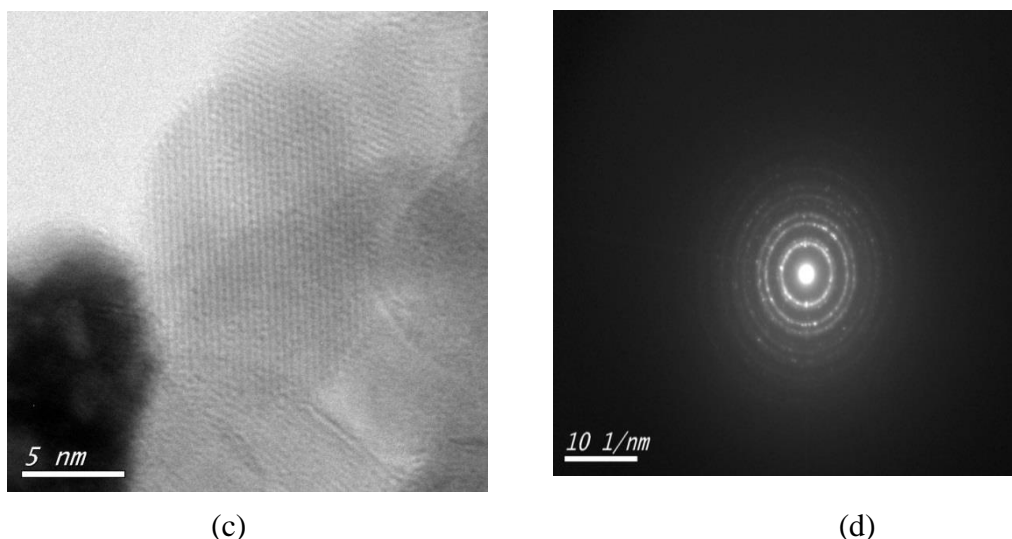
#### D. Zr-S Nano à 500°C : effet de l'atmosphère de calcination



(a)



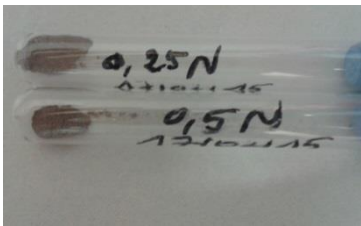
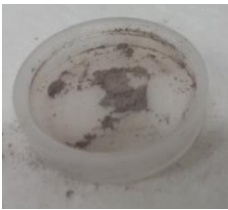
(b)



**Figure IV. 28.** Images de microscopie à transmission et clichés de diffraction des poudres Zr-S Nano traitées sous  $O_2$  (a et b) et sous air (c et d) à  $500^\circ C$

L'augmentation du caractère oxydant de l'atmosphère de calcination favorise la stabilité de la phase amorphe ce qui est claire sur les clichés de diffraction de la figure IV. 28.: les franges de diffraction sont fines (fig. IV. 28. (d)) pour l'échantillon traité sous air alors qu'elles sont larges pour celui calciné sous  $O_2$  (fig. IV. 28. (a)). D'ailleurs, l'oxydation favorise la réduction de la taille des particules, d'où une compétition entre la cristallisation favorisée par l'énergie de surface élevée des nanoparticules qui nucléent la formation des particules plus grandes (observées sur l'image de la figure précédente) d'une part et l'oxydation d'une autre part.

**Tableau IV. 11.** Comparaison de l'aspect ainsi que la composition élémentaire des poudres Zr-S Nano traitées à  $500^\circ C$  sous  $O_2$  et sous air

		Zr-S Nano $500^\circ C$ Air		Zr-S Nano $500^\circ O_2$	
<b>Aspect</b>					
<b>Quantification relative</b>		Ratio Atomique (/O)	Composition (%)	Ratio Atomique (/O)	Composition (%)
<b>Elément</b>	<b>S</b>	0,02	1,98	0,13	9,05
	<b>Zr</b>	0,04	3,34	0,16	10,96
	<b>C</b>	0,06	5,08	0,18	12,13
	<b>O</b>	1,00	89,60	1,00	67,86



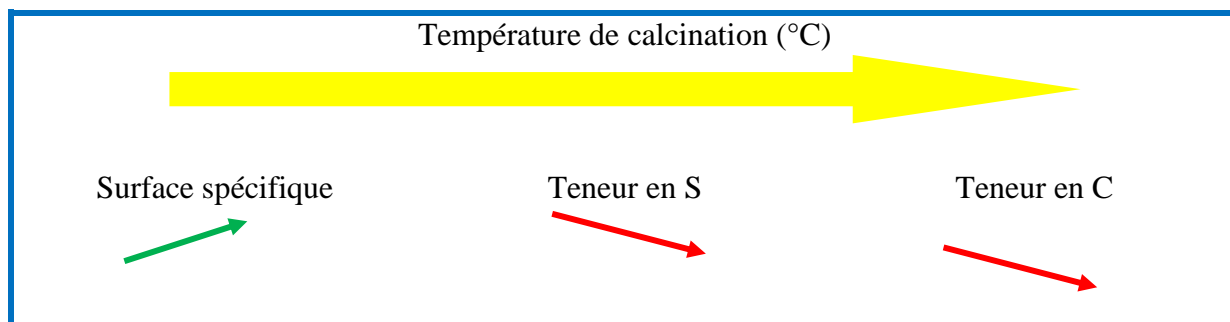
Calculons les ratios des pourcentages atomiques Zr/S et Zr/C pour les deux cas :

**Tableau IV. 12.** Valeurs des ratios des pourcentages atomiques Zr/S et Zr/C des poudres Zr-S Nano traitées à 500°C sous air et sous O<sub>2</sub>

Ratio	Zr-S Nano 500°C Air	Zr-S Nano 500° O <sub>2</sub>
Zr/S	1,68	1,21
Zr/C	0,66	0,90

Les valeurs calculées des ratios (tableau IV. 11. et tableau IV. 12.) montrent que la calcination sous oxygène favorise la réduction de la teneur en carbone de 30% environ.

Pour récapituler les résultats d'imagerie MET couplée à la spectroscopie EELS, les observations de la morphologie des poudres Zr-S Nano et Zr-S Micro consolident les résultats des mesures de surfaces spécifiques. Les valeurs réduites de surface spécifique de la poudre Zr-S Nano sont dues à la coalescence des particules à l'état amorphe. Les images faites à 500°C et 520°C sous O<sub>2</sub> pour Zr-S Nano montre que les conditions mènent à la formation d'un matériau dense non-poreux. Quant aux poudres Zr-S Micro, elles sont formées de particules qui grossissent sous l'effet de chaleur en gardant toujours une surface spécifique supérieure aux poudres Zr-S Nano. Bien que la méthode d'élaboration des poudres Zr Micro ne tienne pas compte du contrôle de taille des particules, ces poudres possèdent des surfaces spécifiques plus élevées que les poudres Zr Nano dont les clusters sont uniformément élaborés avec une taille moyenne  $2R=3,6$  nm. Ce phénomène de coalescence importante pour les poudres Zr Nano a été expliqué par l'énergie de surface importante des nanoparticules. A l'état amorphe, la surface est contaminée. Quand la température augmente, les plans atomiques commencent à se définir pour la formation des grains ce qui crée éventuellement au fur et à mesure des fissures sur les interfaces permettant aux particules de se désagréger, libérer le soufre et le carbone et par la suite former des espaces inter-granulaires. Ces espaces contribuent à l'augmentation de la surface spécifique. Le schéma ci-dessous résume le comportement des poudres Zr-S Nano pour des températures comprises entre 500 et 650°C.



Les images MET et la spectroscopie EELS ont permis d'ajouter une certitude sur le rôle de l'atmosphère de calcination sur la cristallinité et la morphologie des poudres Zr-S Nano à 50°C. Le traitement sous O<sub>2</sub> a permis de diminuer la teneur en C dans la composition des poudres et a retardé la cristallisation des poudres. Ceci pourrait confirmer le rôle du C dans la cristallisation des particules des poudres Zr-S Nano. Néanmoins, cet aspect nécessite des études approfondies en variant les températures de calcination en soumettant les poudres à des conditions de traitement thermique plus rigoureuses où la composition de l'atmosphère serait mieux contrôlée.

#### **IV. 5. 6. Evolution des groupements fonctionnels des poudres Zr-S Nano en fonction de la température : caractérisation par DRIFT**

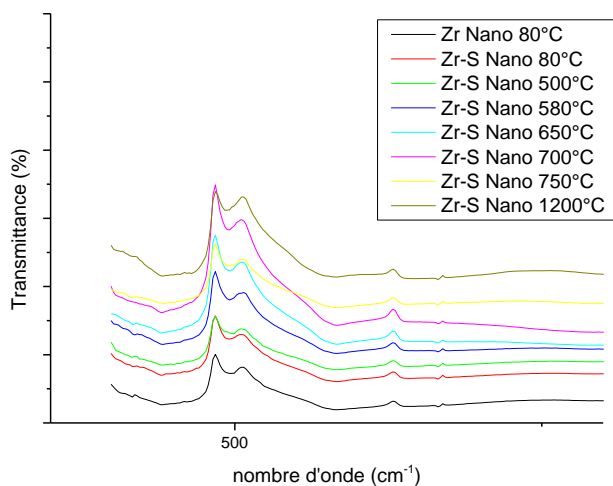
Pour pouvoir visualiser l'évolution en fonction de la température de calcination des groupements présents à la surface du catalyseur  $ZrO_2-SO_4^{2-}$ , des analyses par Spectroscopie Infrarouge à réflexion diffuse, DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform) sont menées. Ces analyses sont faites sur des poudres Zr-S Nano traitées à 80°C, 500, 580, 650, 700, 750 et 1200°C. Un échantillon de référence de poudre nanométrique de ZrO<sub>2</sub> traitée à 80°C sous air sera utilisé pour confirmer la sulfatation de la poudre.

Le domaine spectral de s'étend entre 400 et 4000 cm<sup>-1</sup>. Ce domaine sera partagé en 3 zones :

- De 400 à 900 cm<sup>-1</sup> : zone 1
- De 900 à 2400 cm<sup>-1</sup> : zone 2
- De 2400 à 4000 cm<sup>-1</sup> : zone 3

Dans chaque zone, des groupements fonctionnels différents se manifestent.

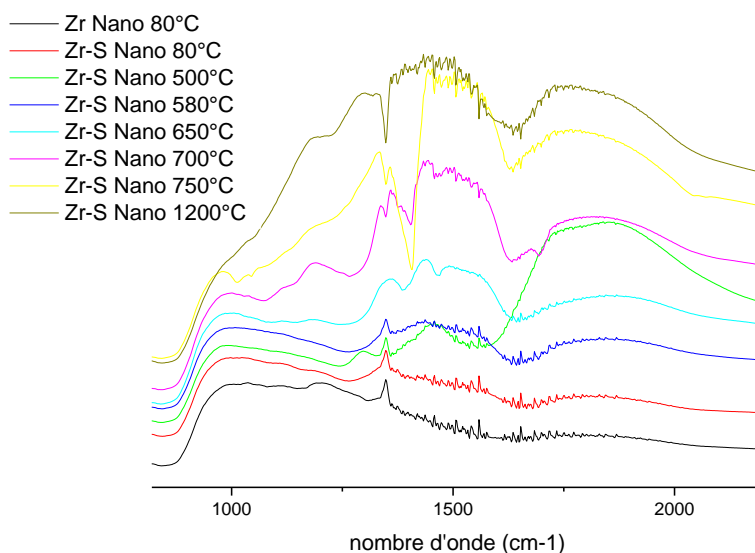
❖ **Zone 1 :**



**Figure IV. 29.** Spectres DRIFT des nanopoudres de Zr Nano et Zr-S Nano traitées à différentes températures sous  $O_2$  ( $400 - 900\text{ cm}^{-1}$ )

Les deux bandes repérées à  $495$  et  $630\text{ cm}^{-1}$  sur la figure IV. 29. sont la signature de la liaison Zr-O-Zr (Heshmatpour F., 2011 ; Chen S., 2005). Ces deux bandes existent aux niveaux de toutes les poudres quelque soit la température de calcination.

❖ **Zone 2 :**



**Figure IV. 30.** Spectres de transmittance DRIFT des poudres de Zr Nano à  $80^\circ\text{C}$  et Zr-S Nano traitées à différentes températures sous  $O_2$  ( $900 - 2200\text{ cm}^{-1}$ )

Pour ce domaine de nombres d'onde, nous distinguons sur la figure IV. 30. le principal mode de vibration des groupements sulfates à 1070, 1143 et 1270  $\text{cm}^{-1}$  relatifs à l'élongation des liaisons S=O, O=S=O et S-O respectivement. La bande  $\nu_1 = 1390 \text{ cm}^{-1}$  est la signature des groupements sulfates surfaciques mononucléiques avec un seul groupe S=O. D'abord, ce signal apparaît pour les poudres Zr-S Nano calcinées à des températures supérieures à 600°C, ensuite il se déplace vers 1405  $\text{cm}^{-1}$  à 700°C et enfin s'intensifie à 750°C. Parallèlement, ces bandes caractéristiques situées entre 1000 et 1300  $\text{cm}^{-1}$  n'apparaissent qu'entre 600 et 700°C. En dehors de ce domaine, ces bandes n'existent pas. Nous relayons cette observation à la formation des groupements stables du complexe  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ . D'autres bandes sont notées à 1465  $\text{cm}^{-1}$  pour des catalyseurs calcinées entre 650° et 700°C, et qui pourraient être expliquées par la présence de résidus carboniques qui persistent à la surface de  $\text{ZrO}_2$  au cours du traitement thermique (Shi G., 2016) ; ces résidus se décomposent pour  $T \geq 750^\circ\text{C}$ .

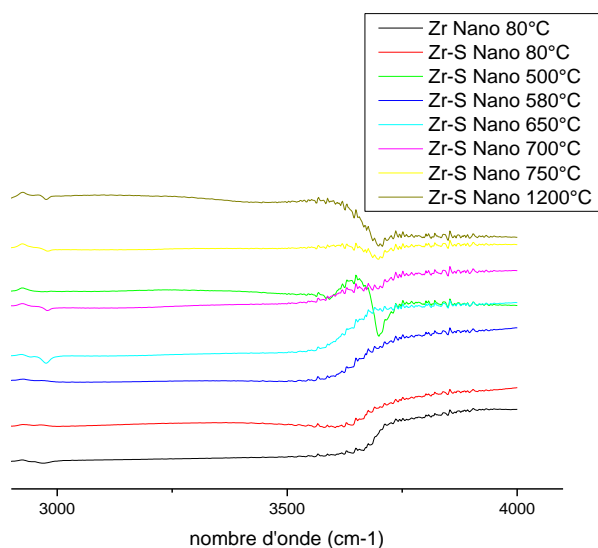
Il a été noté par Babou et al. (Babou F., 1995) que la présence ainsi que l'intensité de la bande située à 1390  $\text{cm}^{-1}$  dépend du degré d'humidité du matériau : elle est intense pour une surface déshydratée (condition favorable à la formation des sites acides de Lewis) puis elle diminue et se déplace vers 1322  $\text{cm}^{-1}$  quand le degré d'humidité augmente (condition favorable à la formation des sites acides de Brønsted). En corrélation avec ceci, une autre bande située entre 1600 et 1650  $\text{cm}^{-1}$  s'intensifie et se déplace progressivement à 1634  $\text{cm}^{-1}$  quand le taux d'humidité augmente à la surface du catalyseur. Selon les conditions de préparation du catalyseur, cette bande développe 1 ou 2 maxima relatifs aux modes de liaison de  $\text{H}_2\text{O}$  (Platero E. E., 1995). En se référant à ces indications, la bande située vers 1640  $\text{cm}^{-1}$  repérée sur tous les spectres des poudres de Zr-S Nano traitées à différentes températures montre que la surface du catalyseur est humide.

La bande  $\nu_1$  a certaines particularités. Selon Platero et al. (Platero E. E., 1995),  $\nu_1$  est composée de deux parties: celle dont le nombre d'onde est supérieur à 1400  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique des espèces polynucléiques notamment les bisulfates  $[(\text{Zr-O})_2(\text{SO})]_2\text{-O}$  (Platero E. E., 1995) alors que les bandes relatives au mode d'élongation de S=O pour les sulfates isolés  $(\text{Zr-O})_3\text{S=O}$  sont plutôt situées à des nombres d'onde inférieurs à 1400  $\text{cm}^{-1}$  (Platero E. E., 1995). En considérant ce modèle d'évolution de la bande  $\nu_1$ , il est prévu que le nombre des groupements sulfates diminuent en augmentant la température de calcination, d'où un déplacement de la bande  $\nu_1$  vers les faibles nombres d'onde. Cependant, nous observons un shift de  $\nu_1$  vers les fortes fréquences avec l'augmentation de la température de calcination.

En addition, l'intensité des bandes caractéristiques des groupements sulfates situées au domaine  $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  diminuent pour les températures entre  $650$  et  $700^\circ\text{C}$  (fig. IV. 30) démontrant, selon Ecornier et al. (Ecornier M. A., 2003), une diminution de la densité des groupements sulfates surfaciques suite à leur décomposition thermique. En accord avec Ecornier et al., la bande disparaît quand la température de calcination atteint  $1200^\circ\text{C}$ .

En accord avec Platero et al. (Platero E. E., 1995), nous considérons ainsi  $\nu_1^+$  ( $1405\text{ cm}^{-1}$ ) et  $\nu_1^-$  ( $1390\text{ cm}^{-1}$ ) composantes de  $\nu_1$  déplacées vers les fortes et faibles fréquences respectivement. Par la suite la conversion des bandes  $\nu_1^-$  en bandes  $\nu_1^+$  avec l'augmentation de la température de cristallisation au-dessus de  $700^\circ\text{C}$  pourrait être expliquée par la faible stabilité des sulfates isolés en comparaison avec les complexes bisulfates. De plus, nous suggérons suite à l'intensification de la bande  $\nu_1^+$  une réorganisation à la surface des groupements sulfates qui résulte à la formation davantage de bisulfates. Enfin, la variation de la bande  $\nu_1^-$  pourrait être expliquée non seulement par la déshydratation de la surface du catalyseur mais aussi par la faible attraction des complexes sulfates polynucléiques aux molécules d' $\text{H}_2\text{O}$  à la surface.

### ❖ Zone 3

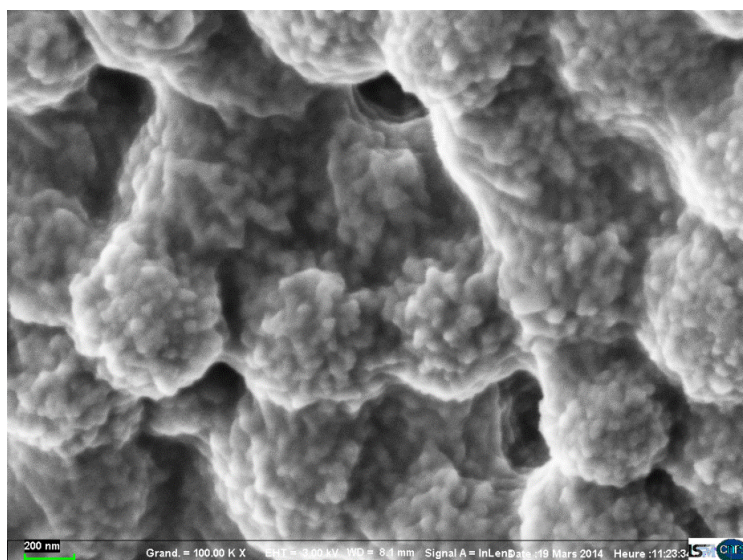


**Figure IV. 31.** Spectres de transmittance DRIFT des poudres de Zr Nano et Zr-S Nano traitées à différentes températures sous  $\text{O}_2$  ( $2800 - 4000\text{ cm}^{-1}$ )

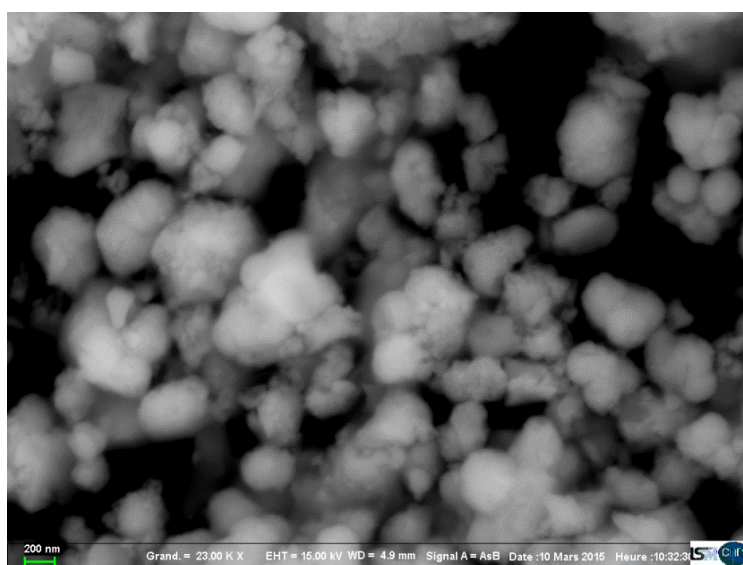
Dans ce domaine de nombre d'ondes, une bande large asymétrique qui s'étend sur le domaine de nombre d'onde de  $3470$  à  $3650\text{ cm}^{-1}$  diminue sous l'effet de l'augmentation de la température de calcination. Cette bande disparaît à  $700^\circ\text{C}$ . C'est la signature des groupements  $\text{OH}^-$  (suivant le mode d'élongation) selon certains auteurs (Patel A., 2013).

En déduction, les analyses DRIFT appuient les résultats issus des caractérisations thermogravimétriques tels que les groupements sulfates se désorbent de la surface du matériau à  $700^\circ\text{C}$ . Ceci correspond à la disparition du signal des groupements sulfates entre  $1230$  et  $1320\text{ cm}^{-1}$  sur les spectres DRIFT de Zr-S Nano traitées à  $750$  et  $1200^\circ\text{C}$ .

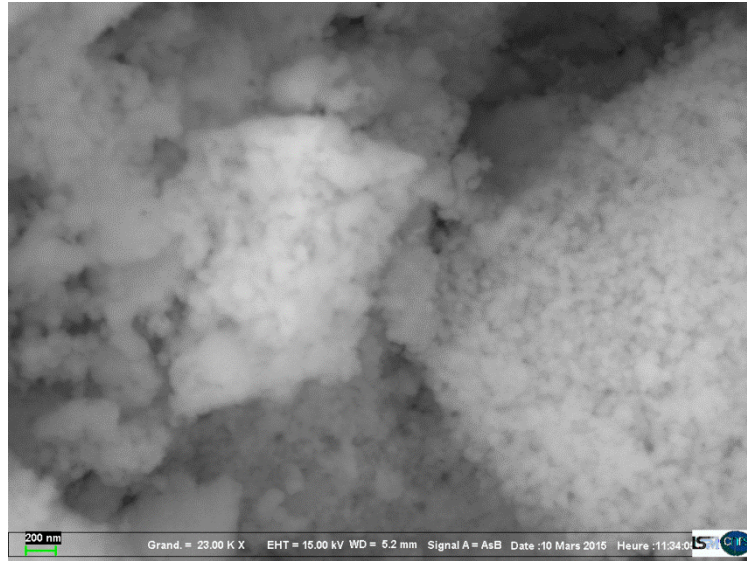
#### IV. 5. 7. Observation des poudres Zr Nano et Zr-S Micro par Microscopie électronique à balayage



(a)



(b)



(c)

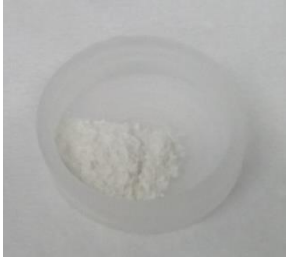
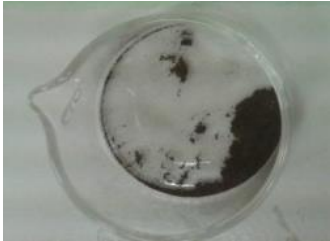

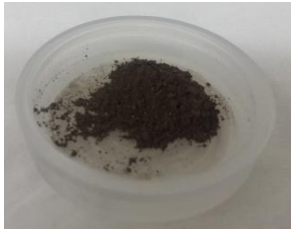
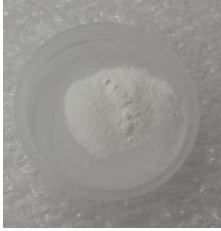
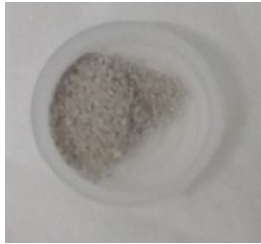

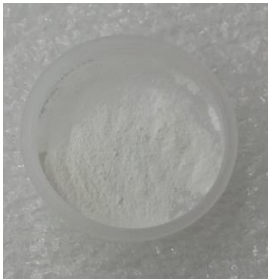
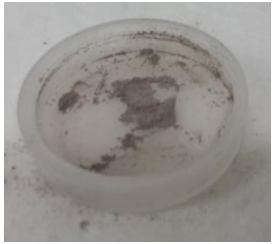
**Figure IV. 32.** *Imageries MEB des poudres Zr Nano à 20°C (a) et à 500°C (b) et Zr-S Micro à 500°C (c)*

Selon les imageries MEB réalisées d'une part sur les poudres Zr Nano amorphes (fig. IV. 32. (a)) et cristallisées à 500°C (fig. IV. 32. (b)) et sur les poudres Zr-S Micro (fig. IV. 32. (c)) cristallisées à 500°C d'autre part, l'agglomération est plus importante au niveau des poudres Zr Nano et Zr-S Nano.

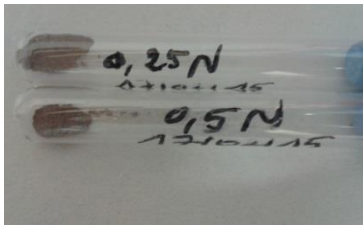



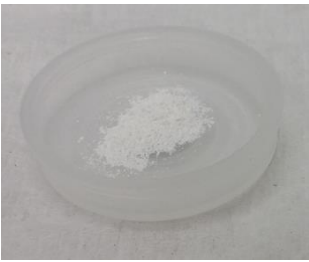

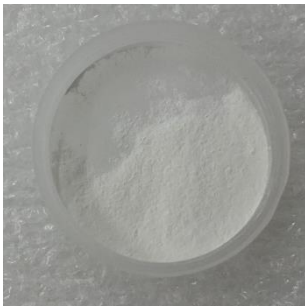

#### **IV. 6. Coloration des nanopoudres pures et fonctionnalisées :**

La coloration des poudres Zr-S Nano a été évoquée lors des interprétations des clichés MET. Dans le tableau suivant (tableau IV. 13), nous regroupons les photographies des différentes nuances des poudres Zr Nano et Zr-S Nano selon les températures et les atmosphères de traitement. Certaines de ces poudres sont comparées avec leur homologues en poudres Zr Micro et Zr-S Micro. Cette comparaison permet de mettre en valeur la coloration spécifique aux poudres nanométriques

**Tableau IV. 13.** Photographies des poudres Zr Nano, Zr-S Nano, Zr Micro et Zr-S Micro calcinées à des conditions différentes (température, atmosphère et rampe de chauffage) de calcination

<p>Zr Nano 350°C – Air (10°C/min)</p>  <p>⇒ Couleur blanche uniforme ⇒ Matériau amorphe</p>	<p>Zr Nano 500°C – Air (10°C/min + lavage eau-iso avant calcination)</p>  <p>⇒ Couleur marron foncé uniforme ⇒ Matériau cristallisé</p>	<p>Zr Nano 500°C – Air (10°C/min)</p>  <p>⇒ Couleur jaune uniforme ⇒ Matériau cristallisé</p>
<p>Zr Nano 500°C – O<sub>2</sub> (3°C/min)</p>  <p>⇒ Couleur marron foncé uniforme ⇒ Matériau cristallisé</p>	<p>Zr Micro 500°C – O<sub>2</sub> (3°C/min)</p>  <p>⇒ Couleur blanche ⇒ Matériau cristallisé</p>	<p>Zr Nano 600°C – Air (3°C/min)</p>  <p>⇒ Couleur grise avec des grains noirs et blancs ⇒ Matériau cristallisé</p>
<p>Zr Nano 600°C – Air (10°C/min)</p>  <p>⇒ Couleur blanche avec grains noirs dispersés ⇒ Matériau cristallisé</p>	<p>Zr Nano 650°C – O<sub>2</sub> (3°C/min)</p>  <p>⇒ Couleur blanche ⇒ Matériau cristallisé</p>	<p>Zr-S Nano 500°C – O<sub>2</sub> (3°C/min)</p>  <p>⇒ Couleur rose violacée uniforme ⇒ Matériau amorphe</p>



<p>Zr-S Nano 500°C – Air (10°C/min)</p>  <p>⇒ Couleur rose violacée (nuance plus foncée quand milieu de sulfatation est plus concentré) ⇒ Matériau cristallisé</p>	<p>Zr-S Micro 500°C – O<sub>2</sub> (3°C/min)</p>  <p>⇒ Couleur blanche uniforme ⇒ Matériau cristallisé</p>	<p>Zr-S Nano 520°C – O<sub>2</sub> (3°C/min)</p>  <p>⇒ Couleur jaune claire uniforme ⇒ Matériau amorphe</p>
<p>Zr-S Nano 580°C – O<sub>2</sub> (3°C/min)</p>  <p>⇒ Couleur blanche uniforme ⇒ Matériau amorphe</p>	<p>Zr-S Nano 650°C – O<sub>2</sub> (3°C/min)</p>  <p>⇒ Couleur blanche uniforme ⇒ Matériau cristallisé</p>	<p>Zr-S Micro 650°C – O<sub>2</sub> (3°C/min)</p>  <p>⇒ couleur blanche uniforme ⇒ Matériau cristallisé</p>
<p>Zr-S Nano 700°C – O<sub>2</sub> (3°C/min)</p>  <p>⇒ Couleur blanche uniforme ⇒ Matériau cristallisé</p>	<p>Zr-S Micro 700°C – O<sub>2</sub> (3°C/min)</p>  <p>⇒ Couleur blanche uniforme ⇒ Matériau cristallisé</p>	

De premier abord, seules les poudres Zr Nano ou Zr-S Nano ont la propriété de changer de couleur sous effet de température. L'effet de coloration reflète une stabilité du carbone à la surface des poudres nanométriques. Nos observations suggèrent de même une stabilisation d'autres éléments à la surface y compris le soufre. Ceci mène à la supposition que le complexe  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  est plus stable au niveau des poudres nanométriques que les poudres micrométriques.

#### **IV. 7. Conclusion**

Cette partie du pamphlet regroupe la méthode d'élaboration des nanodépôts catalytiques  $ZrO_2-SO_4^{2-}/SiO_2$  ainsi que les résultats de caractérisation correspondantes. L'objectif est de préparer les éléments nécessaires à la compréhension du comportement catalytique des nanodépôts  $ZrO_2-SO_4^{2-}/SiO_2$  dans le procédé de synthèse de biodiesel. Pour mettre en valeur l'utilisation de la forme supportée de catalyseur, nous avons élaboré des poudres  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  dans les mêmes conditions que les nanodépôts. L'emploi de ces poudres, en plus qu'évaluer l'intérêt des nanodépôts, permet de compléter les caractérisations nécessaires à la phase active  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  qui se trouve à la surface des nanodépôts. Certaines caractérisations comme ATG-ATD, DRX, BET et MET ne sont faisables techniquement que sur des poudres. Les caractérisations réalisées sur les poudres Zr Nano et Zr-S Nano consolident les caractérisations réalisées sur les nanodépôts  $ZrO_2-SO_4^{2-}/SiO_2$  de point de vue stabilité des sulfates selon la température de cristallisation. En plus des formes supportées, les nanoparticules élaborées par le réacteur à T-micro-mélangeur permettent d'accéder à des poudres avec des particularités intéressantes. L'élaboration de poudres Zr Micro et Zr-S Micro a permis de mettre en valeur des propriétés particulières des poudres Zr Nano et Zr-S Nano de point de vue stabilité des phases cristallines ainsi que l'évolution de la surface spécifique. En plus, la charge de surface élevée au niveau des poudres Zr-S Nano favorise une coalescence importante avant la cristallisation ce qui interprète l'évolution des surfaces spécifiques. La spectroscopie DRIFT consolide les résultats issus des analyses ATG-ATD concernant la stabilité des groupements sulfates qui quittent le réseau de  $ZrO_2$  à 700°C.

Ces investigations structurales et morphologiques des nanodépôts catalytiques  $ZrO_2-SO_4^{2-}/SiO_2$  et des poudres Zr-S Nano et Zr-S Micro constituent une base pour l'interprétation des performances catalytiques de ces matériaux.

Sur un autre volet, nous avons déduit que la cristallisation des nanoparticules isolées de ZOA diffère nettement des nanopoudres de  $ZrO_2$ . Cette différence réside dans la température de

crystallisation ainsi que le domaine de stabilité des phases amorphe, tétragonale et monoclinique. Les transformations de phases amorphe-tétragonale et tétragonale-monoclinique ont lieu à 500-550°C et 1100°C respectivement. Nous avons déduit une taille critique d'environ 6 nm pour les nanoparticules isolées de ZOA en dessous de laquelle la phase tétragonale devient plus stable que celle monoclinique.

Les caractérisations MET ont permis de conclure que le carbone et le soufre sont plus stables au niveau des poudres nanométriques monodisperses d'une taille de  $2R=3,6$  nm. Cette stabilité est moindre pour les poudres polydisperses.

De même, le carbone et le soufre stabilisent davantage la phase tétragonale au détriment de la phase monoclinique pour les poudres nanométriques, et ceci selon les investigations DRX.

En outre, ces deux éléments (carbone et soufre) sont proposés à être à l'origine de la faible porosité des poudres nanométriques pour les deux températures investiguées 500 et 520°C. L'augmentation de la température sous atmosphère oxydante favorise leur départ en phase gazeuse et par la suite aérée la surface des nanopoudres.

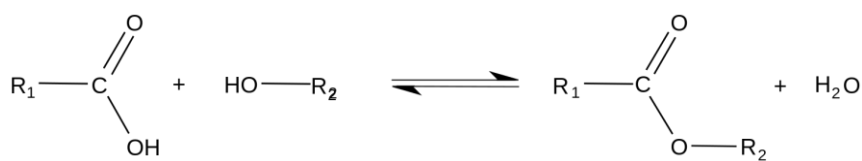
## Chapitre V

# Propriétés fonctionnelles – Application à la synthèse de biodiesel

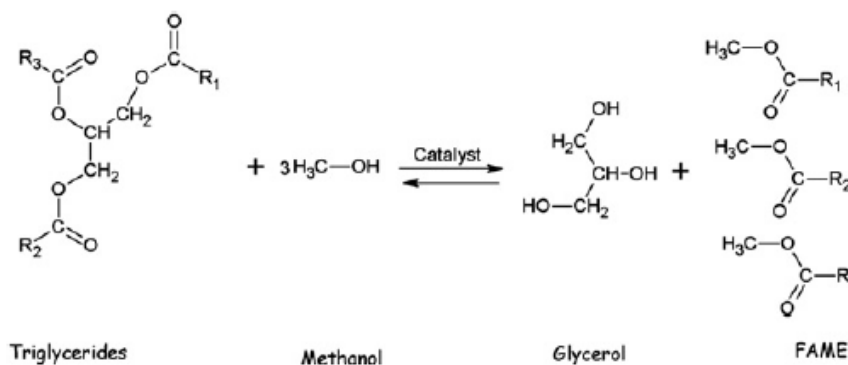
*« Chemistry without catalysis is like a bell without sound,  
or a warrior without blade »  
Alwin Mittasch*

## V. 1. Introduction

Dans ce qui précède, nous avons fait part de l'élaboration et la caractérisation des nanodépôts catalytiques de  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$  qui seront utilisés pour la synthèse de biodiesel. Généralement, la synthèse de biodiesel se fait par des réactions d'estérification et de transestérification d'acide gras ou de triglycérides (fig. I. 3. et fig. I. 4. rappelées ci-dessous) qui sont d'origine végétale ou animale. Dans cette étape du projet, nous visons à évaluer les performances du catalyseur ainsi élaboré pour la valorisation des déchets gras par la catalyse d'une réaction de transestérification de tripalmitine étant un exemple représentatif de triglycérides répandu dans les déchets gras. De plus, nous cherchons à valider les performances de  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$  dans la valorisation des huiles non comestibles d'origine végétale principalement. Nous considérons l'huile de palme, de Jatropha Curcas, Sea Mango comme des huiles non comestibles très répandues ou fortement déconseillées pour l'usage culinaire de l'homme comme l'huile de palme. Ces huiles se composent principalement d'acide palmitique et d'acide oléique qui feront l'objet d'une charge de réaction d'estérification assistée par les nanodépôts de  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$ . Afin de parvenir à l'estimation des performances catalytiques des nanodépôts de zircone sulfatée, une évaluation sur un acide gras modèle qui est l'acide palmitique est nécessaire afin de vulgariser la mise en place d'un procédé de suivi cinétique ainsi qu'une optimisation des conditions de traitement thermiques du catalyseur. Le procédé d'estérification des acides gras et du tripalmitine est baptisé « Green-Oil » qui sera présenté par la suite et le méthanol sera l'alcool utilisé. Par la suite, les performances des nanodépôts catalytiques de  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$  seront comparées à ceux des poudres Zr-S Nano et Zr-S Micro présentées par le chapitre précédant pour comparer l'utilisation de catalyseurs supportés à celles des poudres. D'autres formes de catalyseurs à caractère acide dérivés de la zircone tels que  $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$  et la zircone sulfatée fonctionnalisée après cristallisation seront comparés aux nanodépôts catalytiques  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$  lors de réaction d'estérification de l'acide palmitique. Lors de l'évaluation des performances catalytiques des nanodépôts  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$ , des essais de recyclage du catalyseur seront effectués pour apprécier son stabilité.



**Figure I. 3.** Schéma de l'équation de la réaction d'estérification



**Figure I. 4.** Schéma de l'équation de la réaction de transestérification d'un triglycéride avec le méthanol

## V. 2. Le procédé « Green-Oil » pour l'estérification de l'acide palmitique : conception et conditions de synthèse

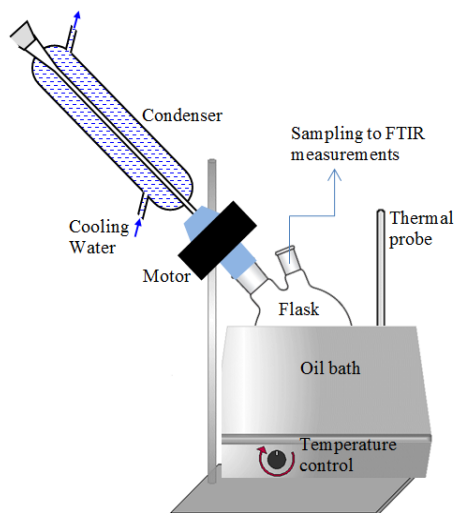
### V. 2. 1. Le procédé « Green-Oil » : exigences et critères de conception

Les réactions d'estérification se produisent en général via un montage à reflux où la température, l'agitation et le débit du réfrigérant sont contrôlés.

Nous choisissons un montage d'évaporation rotative sous reflux nommé usuellement « rot-à-vap » modifié pour s'adapter aux besoins de l'application. Sur la figure V.1., nous distinguons les principaux compartiments du réacteur et qui sont :



(a)



(b)

**Figure V. 1.** Photo (a) et schéma (b) du procédé « Green-Oil » pour estérification de l'acide palmitique

- ▲ Système de chauffage et régulation de température : il comprend à une enceinte pour contenir l'huile de chauffage qui est une huile synthétique (la température maximale de chauffage est 170°C). Cette enceinte est dotée d'une résistance chauffante couplée à un régulateur de température qui permet d'ajuster la température réelle de l'huile à la température consigne. Pour mieux apprécier la stabilité du régulateur, parallèlement, un thermomètre mesure la température de l'huile chauffante.
- ▲ Compartiment de synthèse : c'est un ballon bicol en pyrex de 1L de contenance. Le col principal de diamètre interne 29 mm sert à fixer le ballon à l'axe de rotation de l'évaporateur moyennant une connexion rodée étanche. Le col latéral de diamètre interne de 14 mm permet de faire des prélèvements de 1mL de la solution de synthèse sans perturber le milieu réactionnel. Les prélèvements sont dilués dans 2 mL de méthanol (pour bloquer la réaction ainsi que pour atteindre une concentration mesurable par absorbance FT-IR loin de la saturation du signal)
- ▲ Système d'agitation par rotation : c'est un moteur qui permet de faire tourner l'axe porteur de l'évaporateur. La rotation se fait selon un angle de 30° par rapport à la verticale ce qui permet d'assurer une homogénéisation de la solution d'estérification avec le catalyseur solide qu'il soit sous forme de poudres ou dépôts sur silice. Ce type d'agitation évite l'endommagement de la surface des catalyseurs supportés qui pouvaient avoir lieu en cas d'utilisation d'une pâle d'agitation ou un barreau aimanté.

- ▲ Condensateur de vapeur : c'est une colonne à reflux d'une longueur de 40 cm. Les sorties usuelles de récupération du distillat sont fermées. Pour éviter une dépression et par la suite la rétention des vapeurs, le robinet de mise sous vide est maintenu ouvert.

Nous adoptons le mode opératoire suivant : une fois tous les réactifs sont mélangés et portés à la température consigne, nous lançons la rotation de l'axe pour bien homogénéiser le milieu réactionnel. Au moment de mesure, nous prélevons un volume de 1 mL avec une seringue du mélange réactionnel que nous diluons dans 2 mL de méthanol pour ramener les concentrations des espèces réactives au domaine de mesure FTIR. Quand le catalyseur est sous forme de nanodépôts, nous prélevons directement du mélange dilué ainsi obtenu une fraction négligeable de solution pour l'introduire dans la cellule FTIR. Quand le catalyseur est sous forme de poudres, nous procédons à une centrifugation pour obtenir une fraction exempte de particules en suspension.

### V. 2. 2. Les conditions de synthèse de la réaction d'estérification :

La réaction d'estérification de l'acide palmitique est réalisée suivant les conditions expérimentales suivantes :

- ▲ Pression : atmosphérique
- ▲ Température : 65°C. C'est la température d'ébullition du méthanol et elle correspond à la température maximale pouvant être atteinte à pression atmosphérique. Le changement de cette valeur est mentionné dans une expérience.
- ▲ R : ratio de nombre de moles d'acide palmitique par rapport au nombre de moles de méthanol,

$$R = \frac{n_{AP}}{n_{\text{méthanol}}} = 100,$$

Cette valeur est maintenue pour tous les essais de synthèse. Le choix d'un rapport molaire élevé est fait en vue d'éviter les problèmes de diffusion des espèces chimiques en raison d'une viscosité élevée du milieu réactionnel.

- ▲ Volume réactionnel qui est confondu au volume du méthanol (réactif liquide en excès) et qui est égal à 100 mL. Cette quantité serait suffisante pour considérer les prélèvements de 1mL négligeables (un nombre maximal de prélèvements est fixé à 6).

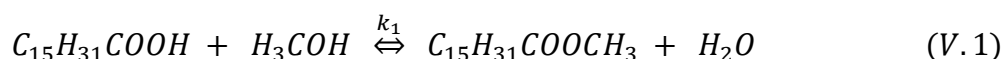


### V. 3. Réaction modèle : Estérification de l'acide palmitique dans le procédé « Green-Oil »

Comme il était déjà expliqué au 1<sup>er</sup> chapitre de cet ouvrage ainsi qu'à l'introduction de ce chapitre, l'acide palmitique est choisi comme modèle d'acides gras saturés présents en proportions considérables et variables dans les sources de déchets gras ou les huiles non comestibles.

#### V. 3. 1. Réaction d'estérification :

L'acide palmitique,  $C_{15}H_{31}COOH$ , noté AP, réagit avec le méthanol,  $H_3COH$ , selon une réaction d'estérification pour donner le palmitate de méthyle,  $C_{15}H_{31}COOCH_3$ , noté PM, et  $H_2O$ . L'équation de la réaction est comme suit :



Où  $k_1$  est la constante cinétique du sens direct de la réaction d'estérification.

Cette réaction sera assistée par les catalyseurs de  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  en nanodépôts puis en poudres. La zircone sulfatée va réagir selon le modèle de mono-site « Eley-Rideal » ou moins probablement de bi-site « Langmuir Hinshelwood ».

Les performances de chaque type de catalyseur seront évaluées par la constante  $k_1$ . En vue de réaliser un suivi cinétique de l'évolution de la concentration des réactifs, on choisit d'utiliser un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier « Nicolet 6700 FTIR Advanced Gold ». Avant d'entamer les mesures cinétiques, une étape de caractérisation et d'étalonnage a été réalisée sur les réactifs et les produits purs de la réaction.

#### V. 3. 2. Suivi cinétique par mesures d'absorbance par FTIR

##### A. Caractérisation des réactifs et des produits de la réaction d'estérification par spectroscopie infrarouge :

Selon l'équation (V.1), le méthanol est considéré comme réactif et solvant à la fois. Pour cette raison, il est considéré comme matrice pour les autres réactifs. On caractérise AP, PM et  $H_2O$  pur dissous dans le méthanol (l'analyse se fait en phase liquide alors que AP et PM sont solides). On récupère pour chaque composé un spectre préliminaire. Pour obtenir les spectres d'absorbance correspondants, on soustrait à ce spectre simple le spectre du milieu ambiant ou « background ».

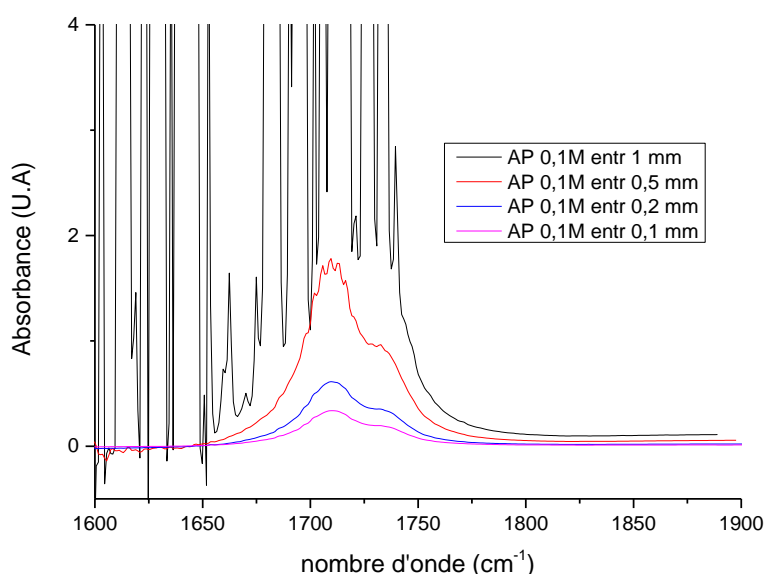
Le spectre du background comprend :

- ✓ Le signal de la lampe
- ✓ L'absorbance du solvant, le méthanol
- ✓ L'absorbance de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O ambiant

### B. Conditions d'acquisition des spectres IR :

Les spectres d'absorption sont acquis dans les conditions suivantes :

- ✓ Une source Infrarouge
- ✓ Un détecteur Deuterated Tri Glycine Sulfate DTGS-KBr
- ✓ Une séparatrice CaF<sub>2</sub>
- ✓ Une entretoise d'une épaisseur de 0,2 mm. Le choix de l'épaisseur de l'entretoise est fait en optimisant le signal d'absorbance de l'échantillon (acide palmitique comme modèle) : maximiser l'intensité de l'absorbance avant d'atteindre la saturation. La figure V. 2. illustre ces mesures.



**Figure V. 2.** Etalonnage d'une solution 0.1 mol.L<sup>-1</sup> d'AP dans des entretoises d'épaisseurs différentes

- ✓ Nombre d'interféromètres : 32 pour le background et l'échantillon
- ✓ Résolution : 4,000
- ✓ Interpolation : 1 niveau

- ✓ Fréquence laser :  $15798,3 \text{ cm}^{-1}$
- ✓ Apodisation : utilisation de la fonction Happ-Genzel
- ✓ Correction de phase : Mertz
- ✓ Vitesse de miroir : 0,4747
- ✓ Ouverture : 50,00
- ✓ Gain : 2,0

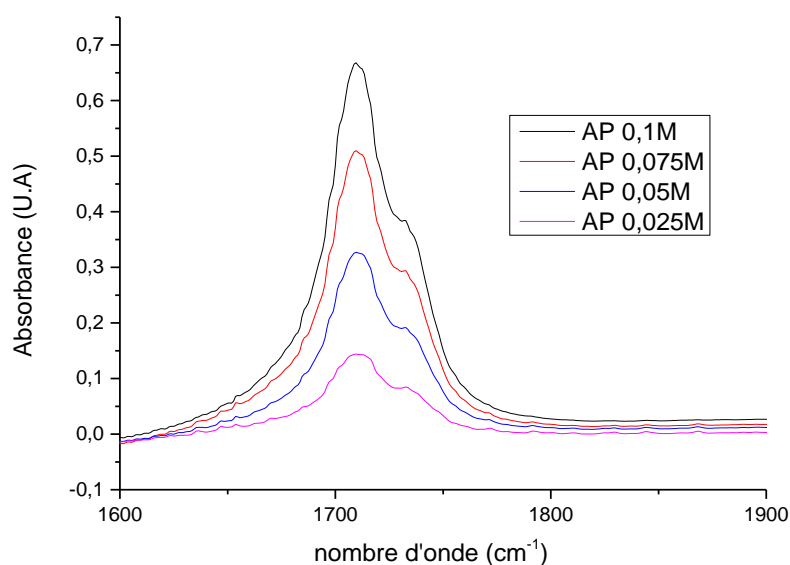
Le domaine d'étude est compris s'étend sur la plage des nombres d'onde suivante : 1580 et  $2020 \text{ cm}^{-1}$ . C'est la zone principale d'absorption des fonctions acides carboxyliques et esters.

### **C. Spectres IR des espèces réactionnels :**

Comme il a été mentionné par la réaction (V.1), 4 espèces chimiques interviennent dans la réaction d'estérification. Dans ce qui suit, chaque espèce est caractérisée à l'état pur dissoute dans le méthanol. Par la suite, des spectres sont attribués aux mélanges binaires et ternaires à des concentrations croisées (pour reproduire les ratios d'avancement chimique de la réaction).

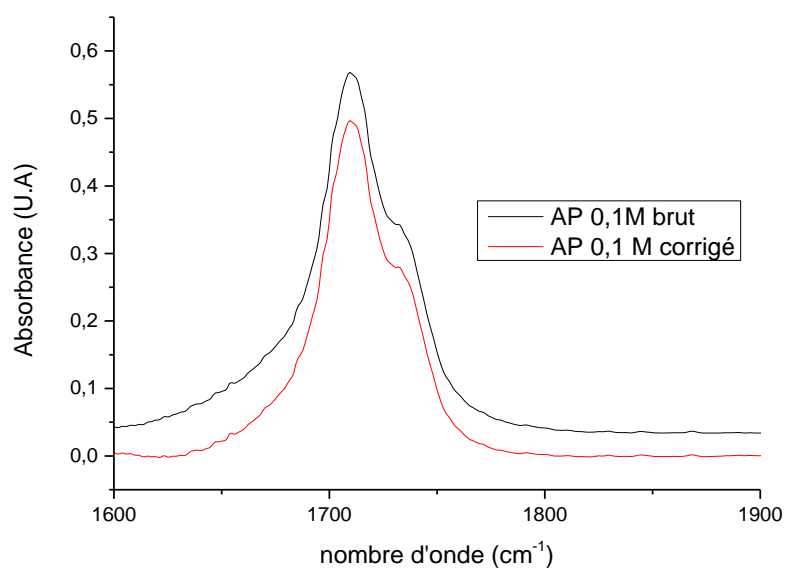
#### **a. L'acide palmitique**

Une solution de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  d'AP dans le méthanol est préparée. Pour assurer une meilleure solubilité de la poudre d'AP, le mélange est porté à  $50^\circ\text{C}$  pendant 5 min sous agitation vigoureuse. A partir de cette solution mère, trois solutions de  $0,075$ ,  $0,05$  et  $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$  sont préparées. Chacune des 4 solutions est injectée dans la cellule IR moyennant une seringue et les spectres correspondant sont présentés par la figure V. 3.



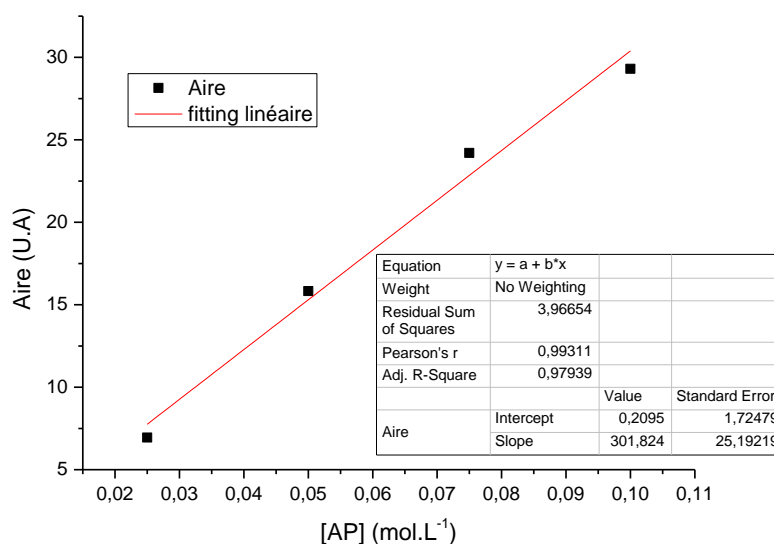
**Figure V. 3.** Spectres d'absorbance IR à des concentrations différentes d'AP

Les spectres d'absorption des 4 solutions sont normalisés à celui du méthanol (blanc). Le spectre d'absorbance résultant montre que AP absorbe vers  $1710\text{ cm}^{-1}$  et donne un pic épaulé, à savoir que les acides carboxyliques en général possèdent une vibration d'élongation de la liaison C=O d'intensité forte dans la région de  $1725$  et  $1700\text{ cm}^{-1}$  (Mistry B. D., 2009). Les spectres présentés sont des spectres bruts. Dans certains cas et par variation de l'absorbance de  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{CO}_2$  atmosphérique, la ligne de base du spectre brut se déforme. Un traitement via 'Fityk' permet de remédier à ce problème (fig. V. 4.). Pour déterminer la forme de la ligne de base, les points sont choisis dans les zones où les espèces réactives n'ont pas de signal (en dessous de  $1650\text{ cm}^{-1}$ ). Les spectres qui suivent jusqu'à la fin sont des spectres corrigés.



**Figure V. 4.** Traitement de ligne de base d'un spectre d'absorbance d'AP 0,1 M

Pour vérifier la loi de Beer-Lambert pour cette gamme de concentrations, le tracé de la figure V. 5. reproduit la variation de l'aire du pic d'absorbance de AP en fonction de sa concentration.

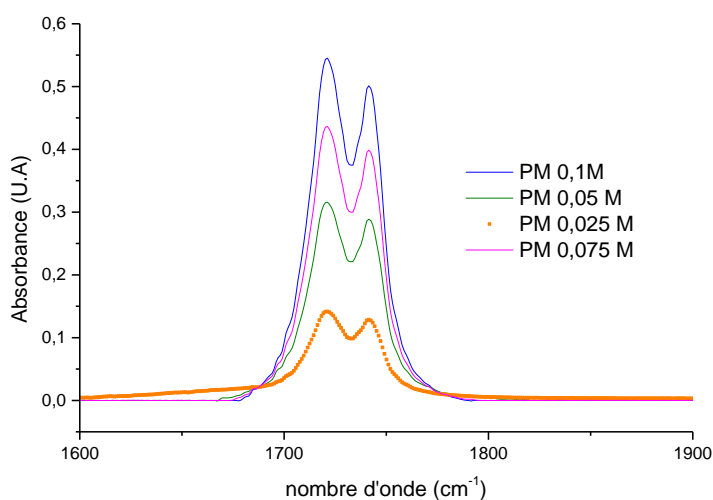


**Figure V. 5.** Courbe d'étalonnage de l'acide palmitique dans le méthanol

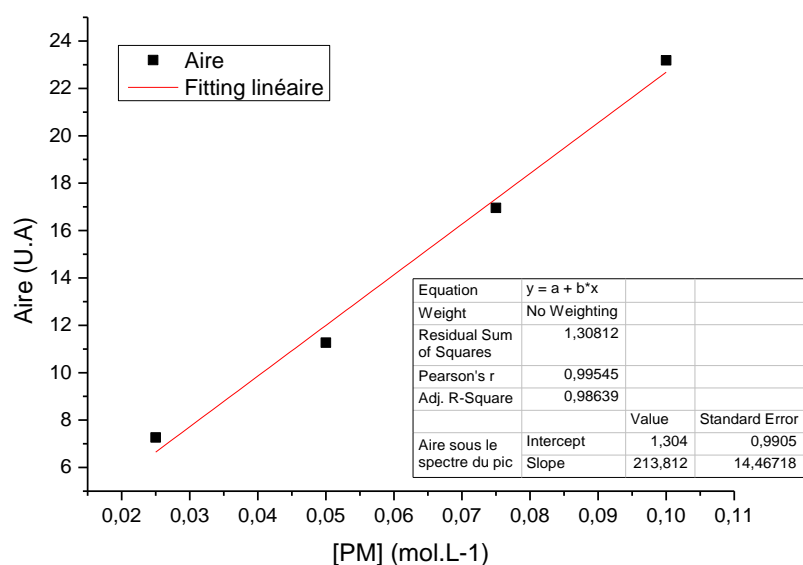
Les résultats d'étalonnage confirme la linéarité de l'absorbance en fonction de la concentration d'AP dans les conditions de mesures mentionnées avec un  $R^2=0,979$ .

## b. Le palmitate de méthyle

La même procédure de mesure et d'étalonnage d'AP a été adoptée pour PM. Les spectres d'absorbance sont présentés par la figure V. 6. et la loi de Beer Lambert a été vérifiée pour un  $R^2=0,986$  (fig. V. 7.). PM absorbe entre  $1780$  et  $1690\text{ cm}^{-1}$  et suivant un pic dédoublé, à savoir que les esters des acides carboxyliques possèdent une vibration d'élongation de la liaison C=O d'intensité forte dans la région de  $1750$  à  $1735\text{ cm}^{-1}$  (Mistry B. D., 2009)

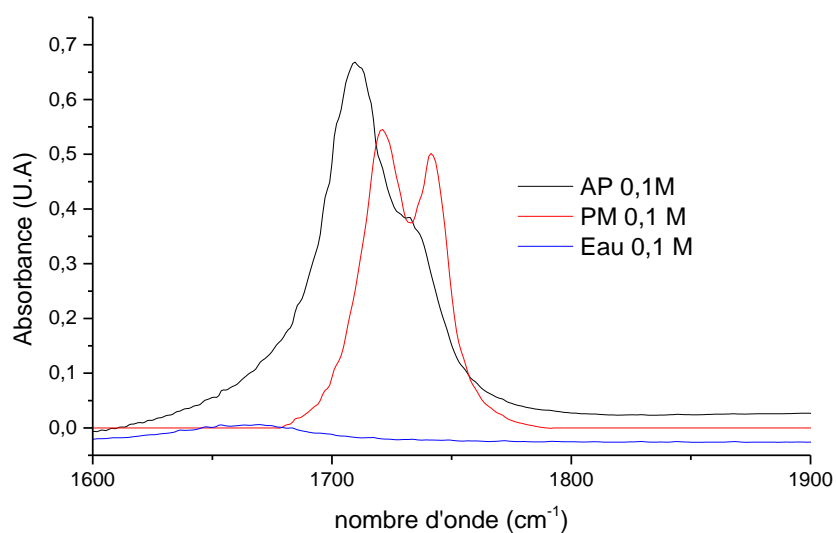


*Figure V. 6. Spectres d'absorbance d'PM à des concentrations différentes*



**Figure V. 7.** Courbe d'étalonnage de PM dans le méthanol

### c. L'eau



**Figure V. 8.** Comparaison des spectres d'absorbance d'AP, PM et H<sub>2</sub>O dans le méthanol à des concentrations égales

Une comparaison des absorbances des 3 espèces actives est établie. Cette comparaison à des concentrations égales (fig. V. 8.) montre que l'absorbance de l'eau est largement négligeable devant celle d'AP (~0,75%) et PM (~0,93%). De plus, l'eau absorbe dans un domaine large

de longueur d'onde entre 1630 et 1690  $\text{cm}^{-1}$ , un domaine qui ne chevauche pas avec les bandes d'absorbance d'AP et PM. Ces conclusions mènent à négliger l'absorbance de l'eau et ne considérer que l'acide palmitique et le palmitate de méthyle comme espèces actives en absorbance IR.

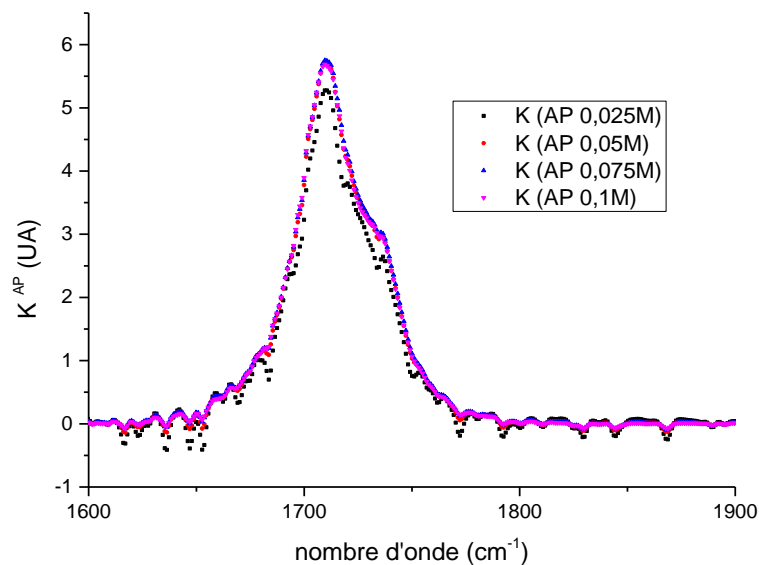
#### D. Calcul des concentrations des espèces chimiques par IR :

Selon la loi de Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = K(\lambda) \cdot C \quad (\text{V. 2})$$

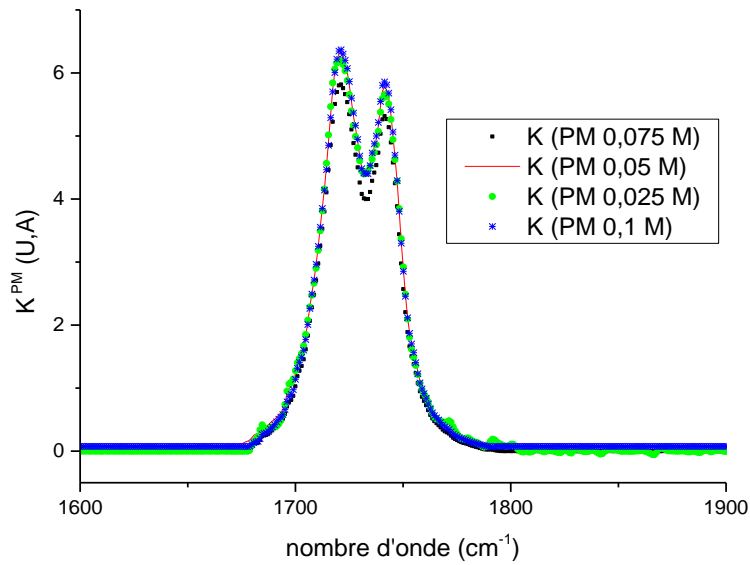
où  $A(\lambda)$  et  $K(\lambda)$  sont l'absorbance et la constante d'absorption respectivement, à une longueur d'onde donnée.  $C$  est la concentration de l'espèce chimique considérée.

Ainsi et à l'issu des mesures d'absorbance déjà présentée, nous considérons que pour l'acide palmitique et le palmitate de méthyle purs une constante  $K(\lambda)$  définissant le spectre standard indépendant de la concentration (fig. V. 9. et fig. V. 10.).



*Figure V. 9. Les spectres standards d'AP*



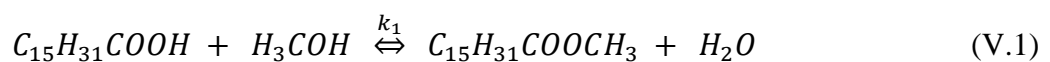


*Figure V. 10. Les spectres standards de PM*

Dans le cas general d'un mélange d'espèces chimiques  $i$ , l'équation (V. 2) peut être generalisée comme suit:

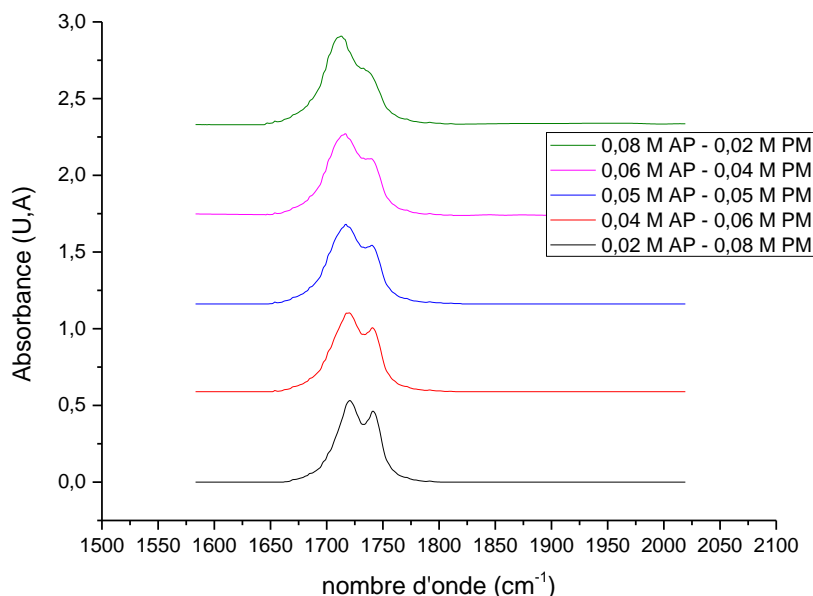
$$A(\lambda) = \sum_{i=1}^n K_i C_i \quad (\text{V. 3})$$

où  $n=2$  dans le cas de notre mélange binaire AP-PM. Sachant les valeurs des  $K_i$  (la valeur de  $K_i$  prise en compte pour les calculs correspond à la moyenne des  $K$  déterminées pour les 4 concentrations), il devient possible de remonter aux valeurs des concentrations à un instant  $t$  de la réaction d'estérification. Pour estimer la précision de cette méthode de calcul, nous réalisons une série de mélange AP-PM avec des concentrations connues et que nous analysons par la suite (fig. V. 11.). Nous rappelons que l'intérêt de caractériser les espèces chimiques actives de la réaction d'estérification par IR est de pouvoir déterminer leur concentration et par la suite estimer le taux de conversion à un instant  $t$ .



$t=0$	$n_0$	excès	0	0	( $n_0$ : mol initial de AP)
$t \neq 0$	$n_0 - \xi$	excès	$\xi$	$\xi$	

Suivant la balance des nombres de moles d'AP et PM pour  $t \neq 0$ , il serait pertinent de réaliser des mélanges à des concentrations 'croisées' proches des valeurs réelles au cours de la réaction d'estérification.



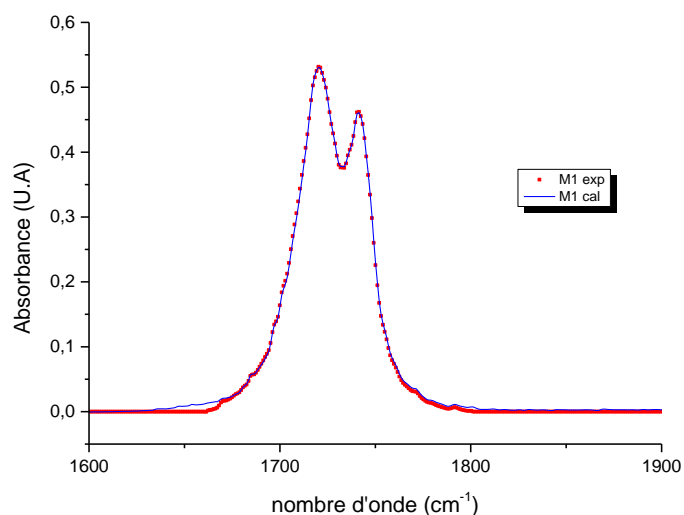
**Figure V. 11.** Les spectres d'absorbance des mélanges AP-PM dans le méthanol

Le traitement de ces spectres permet d'établir une erreur standard de  $\pm 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$  des concentrations mesurées (tableau V. 1.). Les 2 tracés expérimental et calculé pour un mélange AP ( $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ ) - PM ( $0,08 \text{ mol.L}^{-1}$ ) sont présentés par la figure V. 12. et montrent que pour la zone d'absorbance principale, les 2 tracés se superposent parfaitement. Les valeurs des concentrations d'AP et PM sont considérées comme deux valeurs indépendantes lors du calcul.

**Tableau V. 1.** L'erreur standard et absolue de la méthode de fitting des spectres

Mélange		Concentrations expérimentales ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	Concentrations calculées ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	Erreur relative	Erreur standard ( $\text{mol.L}^{-1}$ )
M1	AP	0,02	0,0160	19,9%	0,00319
	PM	0,08	0,0767	4,1%	0,00318

<b>M2</b>	AP	0,04	0,0341	14,7%	0,00501
	PM	0,06	0,0594	1,0%	0,00059
<b>M3</b>	AP	0,05	0,0474	5,2%	0,00244
	PM	0,05	0,0465	7,0%	0,00327



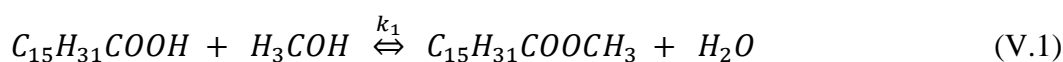
**Figure V. 12.** Spectres d'absorbance expérimental et calculée du mélange AP ( $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ )-PM ( $0,08 \text{ mol.L}^{-1}$ )

### V. 3. 3. Le suivi cinétique de la réaction d'estérification de l'acide palmitique assistée par les nanodépôts catalytiques de $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$

#### A. Principe de mesure :

Nous avons détaillé dans ce qui précède le protocole de synthèse du catalyseur avec les mises en forme associées à savoir les nanopoudres et les nanodépôts sur support silicique. Par la suite, le procédé « Green-Oil » a été avancé ainsi que la procédure de mesure des concentrations des réactifs durant la réaction d'estérification moyennant FT-IR. Cette 4<sup>ème</sup> partie de ce chapitre est dédiée à la présentation des résultats des mesures cinétiques de la réaction d'estérification.

Rappelons d'abord la réaction d'estérification en question dont l'équation est comme suit :



t=0	n <sub>0</sub>	excès	0	0	(n <sub>0</sub> : mol initial de AP)
t≠0	n <sub>0</sub> -ξ	excès	ξ	ξ	

La vitesse instantanée de la réaction d'estérification notée  $v$  s'écrit comme suit :

$$v = -\frac{1}{\nu_i} * \frac{dC_i}{dt} = k_1 \prod_{i=1}^2 C_i^{\delta_j}$$

Avec  $\nu$  : le coefficient stœchiométrique du réactif  $i$

$\delta$  : l'ordre réactionnel associé au réactif  $i$

$C$  : la concentration instantanée de l'espèce chimique associée

Notons que :

- ✓ Le méthanol est à la fois un réactif et un solvant
- ✓ Les coefficients stœchiométriques d'AP et de méthanol sont égaux à l'unité
- ✓ L'ordre réactionnel de l'acide palmitique est  $\alpha$  et celui de l'eau est  $\beta$ .

D'où :

$$v = -\frac{d[C_{15}H_{31}COOH]}{dt} = - * \frac{d[H_3COH]}{dt} = k_1 [C_{15}H_{31}COOH]^{\alpha} * [H_3COH]^{\beta}$$

Où  $\alpha+\beta$  est l'ordre réactionnel global de la réaction

Le méthanol est le solvant, existant en excès par rapport à l'acide palmitique. Il en résulte de considérer une constante cinétique apparente notée  $k$  telle que :

$$k = k_1 * [H_3COH]^{\beta}$$

Ainsi  $v$  peut être simplifiée et s'écrire comme suit :

$$v = -\frac{d AP}{dt} = k AP^{\alpha}$$

$$\leftrightarrow -\frac{d AP}{AP^{\alpha}} = k dt$$

En intégrant les deux membres de l'équation entre les 2 conditions limites

- ▲ t=0 : le début de la réaction
- ▲ t : instant quelconque de la réaction,

Nous obtenons :

$$\int_0^t -\frac{d AP}{AP^\alpha} = \int_0^t k dt$$

$$\Leftrightarrow \int_0^t -\frac{d AP}{AP^\alpha} = k * t \quad (V.4)$$

La suite de l'intégration de l'équation (V.4) dépend de la valeur de  $\alpha$ , autrement, de l'ordre de la réaction d'estérification. De ce fait, nous commençons à déterminer l'ordre  $\alpha$ .

### B. Détermination de $\alpha$ , l'ordre réactionnel :

Nous procédons à des mesures cinétiques des réactions d'estérification de l'acide palmitique à 95°C en utilisant 2 lots de catalyseurs en nanopoudres ou nanodépôts dont les conditions de synthèse sont citées par le tableau V. 2. Les essais catalytiques correspondants sont notés SB43 et SB53 où SB : Synthèse de Biodiesel et 43 ou 53 correspond à l'indexation de l'expérience.

**Tableau V. 2.** Détails sur les catalyseurs des deux essais catalytiques SB45 et SB53

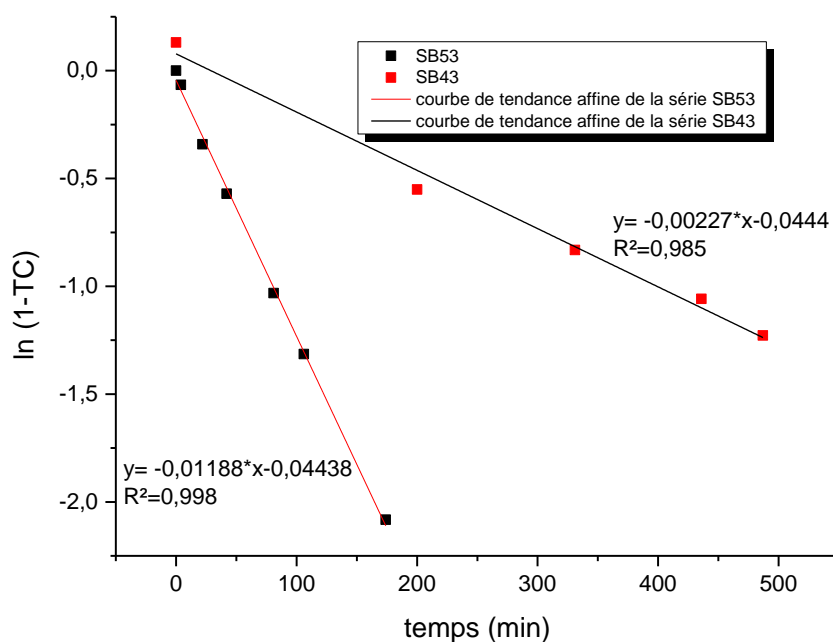
Expériences	SB43	SB53
Forme du catalyseur	Nanopoudres	Nanodépôts
Température de calcination (°C)	650	500
Pourcentage massique par rapport à AP (% wt)	3,217	0,123

Nous traçons la variation de  $\ln(1 - TC) = f(t)$  que nous reportons sur la figure V. 13.

tel que TC : le taux de conversion associé à la réaction d'estérification avec

$$TC = \frac{[PM]_t}{[AP]_0} = \frac{[AP]_0 - [AP]_t}{[AP]_0}$$

$$\Leftrightarrow 1 - TC = 1 - \frac{[AP]_0 - [AP]_t}{[AP]_0} = \frac{[AP]_t}{[AP]_0}$$



**Figure V. 13.** Détermination de l'ordre de la réaction d'estérification

Nous montrons par les 2 tracés des mesures cinétiques des expériences SB43 et SB53 regroupés sur la figure V. 13. que la variation de  $\ln(1 - TC)$  en fonction du temps est linéaire. Le fit avec une courbe de tendance affine dont la pente et l'ordonnée d'origine étaient deux paramètres libres de fitting, permet d'attribuer un coefficient de régression  $R^2$  satisfaisant pour SB43 (0,985) et SB53 (0,998).

Ainsi, l'ordre de réaction partiel par rapport à l'acide palmitique considéré comme ordre de réaction global est égal à 1. Il s'agit plutôt d'un ordre pseudo-un vu que nous considérons que le méthanol se comporte comme un solvant. Une valeur pareille de l'ordre réactionnel mène à conclure que les sites catalytiques ne sont pas saturés par les réactifs.

Enfin, l'équation (V.4) s'écrit comme suit :

$$\ln(1 - TC) = kt \quad (V.5)$$

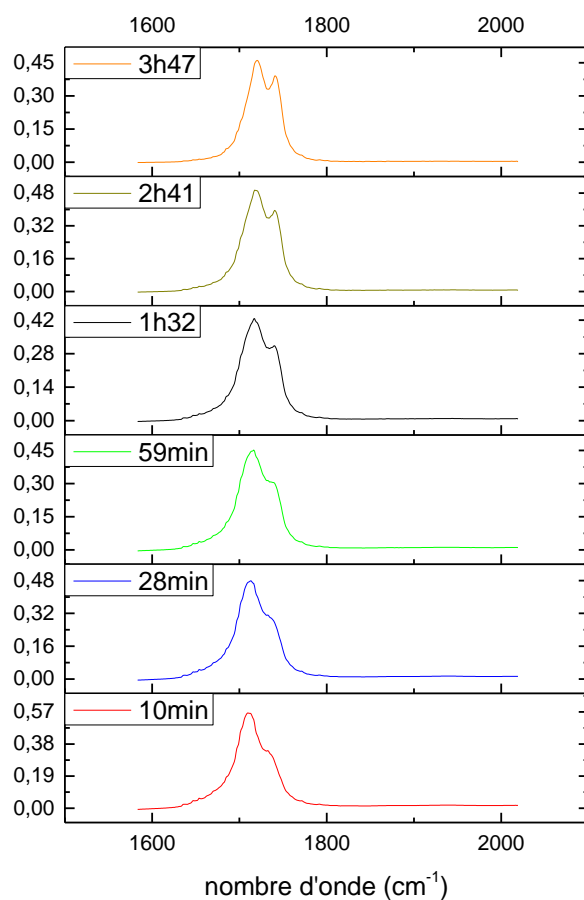
### C. Détermination de la constante cinétique $k$ ( $\text{min}^{-1}$ )

Les essais catalytiques avec les nanodépôts de  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$  sont réalisés dans les conditions expérimentales précisées dans les paragraphes précédents, à savoir, à une température de  $65^\circ\text{C}$ , un volume réactionnel de 100mL et une masse d'acide palmitique de 6,216 g. En ce qui suit, un exemple de suivi cinétique achevé par le calcul de la constante

cinétique  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ) sera détaillé. Cet exemple est présentée lors de l'essai catalytique SB55 où les nanodépôts  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$  sont calcinés à  $580^\circ\text{C}$  et présents à 0,407 g. Lors de cette expérience, plusieurs prélèvements du milieu réactionnels ont été effectués : à 3h30, 5h31, 7h16 et 8h07. Les spectres d'absorbances correspondants sont regroupés sans la figure V. 14. L'acquisition de ces spectres a permis de calculer le taux de conversion TC instantané (tableau V. 3.).

**Tableau V. 3.** *Variation du taux de conversion en fonction du temps pour l'essai cinétique SB55*

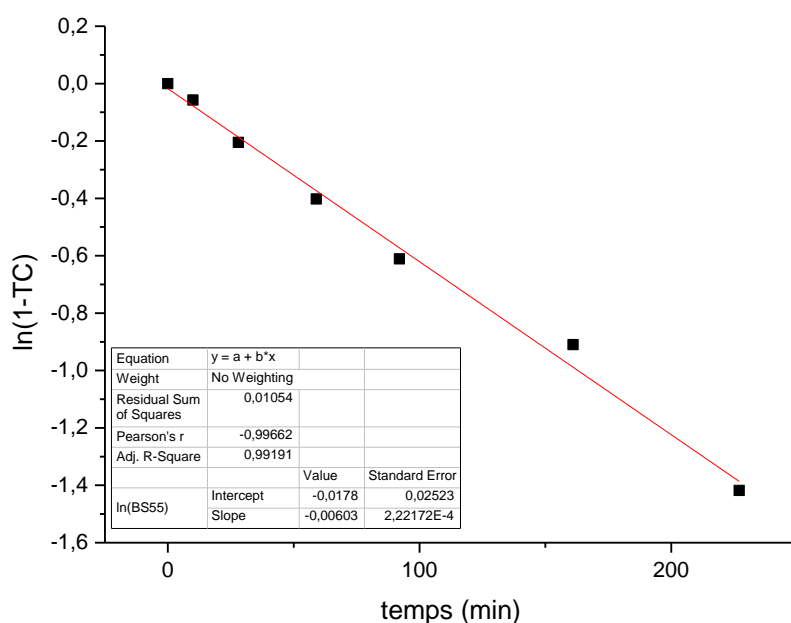
<b>temps (min)</b>	<b>TC (%)</b>	<b>ln(1-TC)</b>
<b>10</b>	5,591	-0,057
<b>28</b>	18,543	-0,205
<b>59</b>	33,124	-0,402
<b>92</b>	45,707	-0,611
<b>161</b>	59,742	-0,910
<b>227</b>	75,775	-1,418



**Figure V. 14.** Evolution du spectre d'absorbance FT-IR en fonction du temps pour l'essai catalytique SB55

Pour déterminer la constante cinétique  $k$  associé à SB55, nous traçons  $\ln(1-TC)$  en fonction du temps (fig. V. 15.).



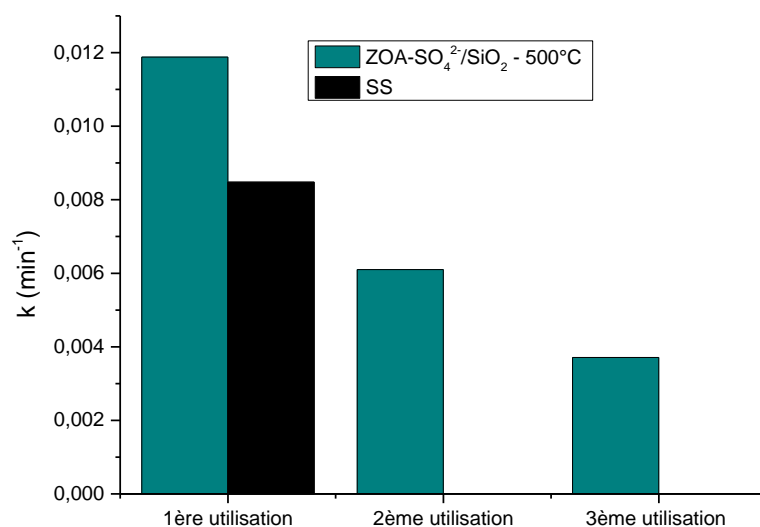


**Figure V. 15.** Détermination de la constante cinétique de l'essai catalytique SB55

La constante cinétique de l'essai SB55 est égale à  $0,00603 \text{ min}^{-1}$  à  $65^\circ\text{C}$  pour un catalyseur fraîchement préparé.

#### D. Essais témoins – rôle de $\text{ZrO}_2$ dans le catalyseur $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$

Les essais témoins consistent à démontrer que, pour les conditions mentionnées dans lesquelles la réaction d'estérification a lieu, la conversion de l'acide palmitique n'est due qu'à l'effet catalytique des nanodépôts  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$ . D'abord, une réaction d'estérification sans catalyseur sur une durée de temps de 24h considéré infinie a été réalisée avec 0% de conversion. Ensuite, nous réalisons une sulfatation au support de silice  $\text{SiO}_2$  (le même utilisé pour élaborer les nanodépôts  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$ ) en vue d'évaluer la contribution de  $\text{ZrO}_2$  dans les performances catalytiques de  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$ . La silice sulfatée notée SS est préparée dans les mêmes conditions que les nanodépôts catalytiques. Ils sont par la suite traités à  $500^\circ\text{C}$  sous  $\text{O}_2$ . Les performances catalytiques des deux matériaux sulfatés sont évaluées sur un cycle de recyclage à 3 temps. Les résultats de ce suivi sont regroupés dans le tableau V. 4. et présentés par la figure V. 16.



**Figure V. 16.** Comparaison des activités catalytique entre les catalyseurs  $ZrO_2-SO_4^{2-}/SiO_2$  et SS pour les mêmes conditions d'estérification

**Tableau V. 4.** Les constantes cinétiques des catalyseurs  $ZrO_2-SO_4^{2-}/SiO_2$  et SS dans les mêmes conditions d'estérification à plusieurs recyclages

Catalyseur	Expérience	Utilisation	k (min <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	perte d'activité lors du recyclage (%)
<b>ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SiO<sub>2</sub> (500°C)</b>	46	1 <sup>ère</sup>	0,01188	0
	47	2 <sup>ème</sup> – 1 <sup>er</sup> recyclage	0,0061	49
	48	3 <sup>ème</sup> – 2 <sup>ème</sup> recyclage	0,00371	70
<b>SS (500°C)</b>	63	1 <sup>ère</sup>	0,00848	0
	64	2 <sup>ème</sup> – 1 <sup>er</sup> recyclage	0	100
	-	3 <sup>ème</sup> – 2 <sup>ème</sup> recyclage	0	100

Au début, le test blanc sans catalyseur à 65°C sous 24h démontre que les taux de conversion ne sont dus qu'à la présence de catalyseur solide qu'ils soient  $ZrO_2-SO_4^{2-}/SiO_2$  ou SS. D'après la figure et le tableau ci-dessus (fig. V. 16. et tableau V. 4.), la constante cinétique des catalyseurs  $ZrO_2-SO_4^{2-}/SiO_2$  dépassent celle des catalyseurs SS de 30%. Du moment où les

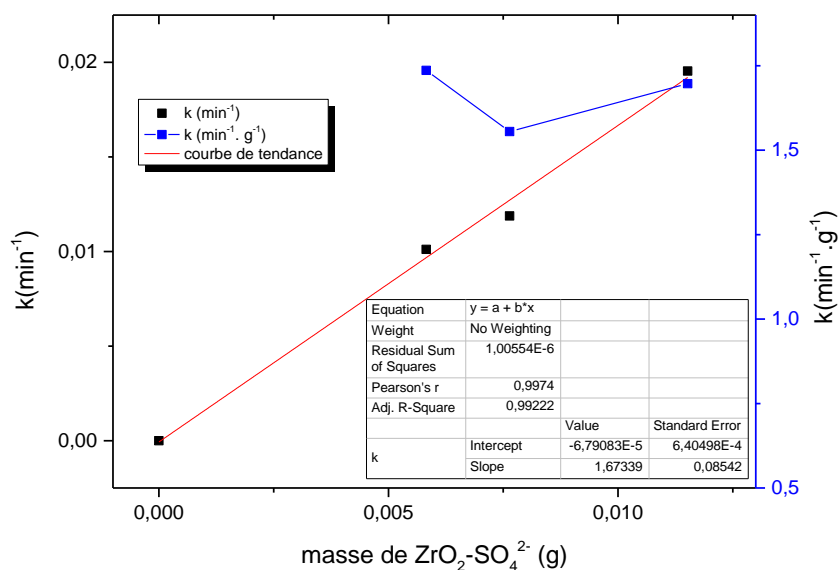
catalyseurs sont recyclés, seuls les nanodépôts  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$  maintiennent une activité catalytique, bien qu'elle décroît, elle reste importante. Quant au catalyseur SS, il devient inactif à partir du 1<sup>er</sup> cycle de recyclage. Ceci signifie que la phase active du catalyseur SS se comporte comme un catalyseur homogène qui s'hydrolyse de la surface du catalyseur et part en solution. Ainsi, la conclusion sur le rôle de  $\text{ZrO}_2$  dans la structure du catalyseur est comme suit : la zircone permet de former un complexe  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  via les déficits électroniques dans la structure de l'élément zirconium grâce aux orbitales f vacantes qui ne sont pas présentes chez l'élément silicium.

#### **V. 3. 4. Résultats des mesures cinétiques avec les nanodépôts $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$ -recyclage**

Pour les catalyseurs  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$ , la masse de la phase active  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  ne correspond pas bien évidemment à la masse totale du catalyseur avec le support de silice. Ce catalyseur supporté met en avance l'importance de la surface spécifique avant la masse. Pour cette raison, nous visons d'abord à vérifier la proportionnalité entre la masse de la phase active  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  et la constante cinétique correspondante. A l'issue de cette étude, il est possible de comparer les constantes cinétiques des essais cinétiques quelque soit la masse des nanodépôts catalytiques déployée. En outre, il serait intéressant ultérieurement de comparer les constantes cinétiques de la phase active  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  sous forme de nanodépôts ou poudres en normalisant à la masse (k en  $\text{min}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ).

##### **A. Détermination de la relation entre la masse de la phase active du nanodépôt avec la constante cinétique de l'essai catalytique correspondant**

Au cours de cette étude, nous avons varié la masse des nanodépôts calcinés à 500°C sous  $\text{O}_2$  et nous avons déterminé la constante cinétique de chaque masse. Bien évidemment, les ordres de réaction sont vérifiés pour chaque essai et valent l'unité. Pour pouvoir comparer les performances des catalyseurs employés à des formes et des masses différentes, nous procédons à la vérification de la linéarité entre la constante cinétique k ( $\text{min}^{-1}$ ) et la masse de la phase active du catalyseur en g.

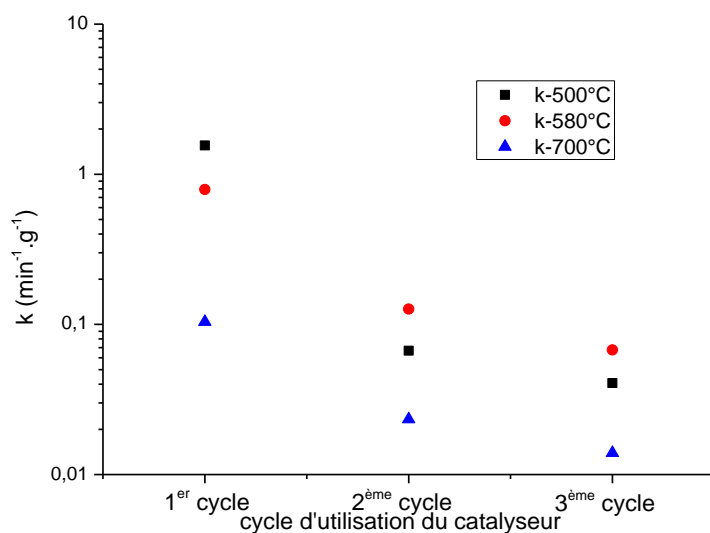


**Figure V. 17.** La variation de la constante cinétique des nanodépôts calcinés à 500°C en fonction de la masse de la phase active  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  déposée sur  $SiO_2$  des nanodépôts

Graphiquement, nous démontrons par la figure V. 17. une relation de linéarité entre la constante cinétique  $k$  ( $min^{-1}.g^{-1}$ ) d'une part et la masse du catalyseur d'autre part. Nous retraçons les points de la série  $k$  mais en considérant le point de coordonnées (0, 0) qui correspond à une activité nulle en absence du catalyseur. Ce point (0, 0) est un point expérimental et théorique. Il en résulte que la linéarité entre la constante cinétique et la masse du catalyseur correspondante est bel et bien vérifiée. Nous écrivons donc :

$$k = 1,673 m_{ZOA-SO_4^{2-}}$$

## B. Résultats cinétiques des nanodépôts traités à différentes températures – Essais de recyclage



**Figure V. 18.** La variation de la constante cinétique des nanodépôts en fonction des températures de calcination et les cycles de recyclage

La figure ci-dessus (fig. V. 18.) regroupe les constantes cinétiques pour les nanodépôts  $ZrO_2-SO_4^{2-}/SiO_2$  neufs et recyclés traités à 3 températures différentes : 500°C, 580°C et 700°C. A priori, deux aspects devraient être interprétés : l'effet de température de calcination sur les constantes cinétiques des nanodépôts neufs puis l'influence du recyclage sur les performances des catalyseurs réutilisés.

### ▲ Effet de température de calcination sur l'efficacité des nanodépôts neufs

La figure V. 18. montre que pour les nanodépôts fraîchement préparés exaltent des performances catalytiques qui varient en fonction de la température de calcination adaptée. Les nanodépôts traités à 500°C étaient employés à 0,093% de pourcentage massique de phase active  $ZOA-SO_4^{2-}$  par rapport à l'acide palmitique. 0,121% est le pourcentage pour les expériences réalisées avec les nanodépôts traités à 580°C. Quant aux catalyseurs calcinés à 700°C, un pourcentage plus élevé de 0,323% était imposé en vue d'avoir des taux de conversion quantifiables au bout de 7h de mesures. La comparaison entre l'ensemble des

constantes cinétiques est valable vu que la linéarité entre la constante cinétique d'une part et la masse de la phase active du catalyseur a été vérifiée au paragraphe précédent.

**Tableau V. 5.** Constantes cinétiques des nanodépôts ZOA-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SiO<sub>2</sub> fraîchement préparés avec leur masses correspondante

Expérience	T (°C)	k (min <sup>-1</sup> )	Masse de ZrO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SiO <sub>2</sub> (g)	Masse de ZrO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g)	k (min <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )
53	500	0,01188	0,408	0,00764	1,55495
55	580	0,00603	0,40683	0,00762	0,79152
57	700	8,04E-04	0,413	0,00773	0,10393

Selon le tableau V. 5., l'augmentation de la température réduit la constante cinétique. Les analyses élémentaires menées par ICP et consolidées par les observations MET sur les nanopoudres traitées aux mêmes températures expliquent cette régression d'activité catalytique des nanodépôts. D'ailleurs, la diminution de la teneur en soufre en augmentant la température de calcination affirme que la densité du complexe ZOA-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> responsable du caractère acide des nanodépôts diminue sous l'effet de température.

#### ▲ Effet de recyclage sur les nanodépôts

Des essais de recyclages sur 3 cycles étaient réalisés sur les nanodépôts traités à différentes températures de calcination.

**Tableau V. 6.** Constantes cinétiques des essais catalytiques assistés par les nanodépôts selon leur température de calcination et leur cycle de recyclage

Température de calcination (°C)	Expérience	Utilisation	k (min <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	perte d'activité lors du recyclage (%)
500	53	1 <sup>ère</sup>	1,55495	0
	47	2 <sup>ème</sup> – 1 <sup>er</sup> recyclage	0,06686	96
	48	3 <sup>ème</sup> – 2 <sup>ème</sup> recyclage	0,04067	40
580	55	1 <sup>ère</sup>	0,79152	0
	58	2 <sup>ème</sup> – 1 <sup>er</sup> recyclage	0,12657	84

	62	3 <sup>ème</sup> – 2 <sup>ème</sup> recyclage	0,06763	47
<b>700</b>	57	1 <sup>ère</sup>	0,10393	0
	60	2 <sup>ème</sup> – 1 <sup>er</sup> recyclage	0,02335	77
	61	3 <sup>ème</sup> – 2 <sup>ème</sup> recyclage	0,01393	40

Le tableau V. 6. reprend les résultats numériquement que présentait la figure V. 22. graphiquement. A partir de ces deux éléments, nous concluons que les nanodépôts calcinés à 580°C sont les plus stables à l'issue de 2 cycles de recyclage. Leurs constantes cinétiques demeurent supérieures à celles de 500°C de 50% et celles de 700°C de 75% au cours des 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> utilisations. L'explication de ce résultat se fait en deux temps :

- ✓ Les nanodépôts traités à 580°C sont plus performants que les nanodépôts calcinés à 500°C vu que l'augmentation de température permet, outre la diminution de la densité des sulfates, de créer des sites actifs bien définis selon une structure cristallographique tétragonale. Il est possible de se prononcer sur la phase de cristallisation des nanodépôts en se basant sur les résultats DRX des nanopoudres présentés au chapitre IV. En effet, un nanodépôt est un matériau qui représente une épaisseur externe d'une nanopoudre. Etant donné que les nanopoudres ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> se cristallisent selon une maille tétragonale à 580°C, il est possible de d'affirmer que les nanodépôts traités à 580°C possèdent un degré de cristallisation bien plus avancé que celui des nanodépôts calcinés à 500°C. la cristallisation se fait selon la 1<sup>ère</sup> phase à se former cinétiquement et stabilisée par sulfatation. Il s'agit donc de la phase tétragonale qui possède une acidité de surface et donc une activité catalytique supérieure à celles des phases amorphe ou même monoclinique (Spielbauer D., 1996, Huang B. C., 1999). En tenant compte de ces facteurs, il est évident que les nanodépôts traités à 580°C soient plus performants que ceux traités à 500°C.
- ✓ Les nanodépôts calcinés à 580°C exaltent une activité catalytique supérieure à celle des nanodépôts traités à 700°C. Suivant les résultats issus des caractérisations ATG-ATD des nanopoudres Zr-S Nano, une majeure proportion des sulfates se désorbent de la surface de la zircone à 700°C pour se transformer en SO<sub>3</sub>. Ainsi à 700°C, la chute de constante cinétique des nanodépôts par rapport à ceux traités à 500°C et 580°C s'explique par la décomposition d'une majeure proportion des groupements sulfates qui confèrent au catalyseur son caractère acide.

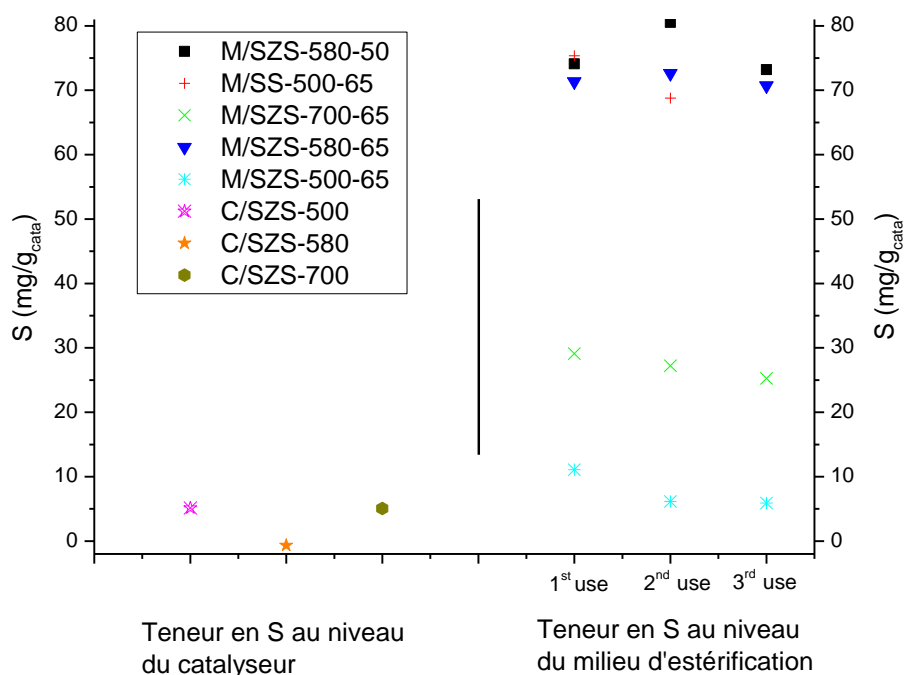
- ✓ Les nanodépôts calcinés à 700°C sont les plus stables à l'issu du recyclage. Les pourcentages de perte d'activité lors du recyclage dans le tableau IV. 6. montrent que les nanodépôts à 700°C possède le pourcentage de perte le moins élevé pour le 1<sup>er</sup> et le 2<sup>ème</sup> recyclage. Ceci montre que les sites actifs qui persistent à 700°C résistent le plus au phénomène de relargage et sont plus stable vis-à-vis de l'eau responsable de la décomposition des sulfates. D'ailleurs avec les mêmes mesures ATG-ATD citées juste auparavant, nous avons montrés que pour les poudres Zr-S Nano il y a une désorption pour une température supérieure ou égale à 700°C qui a lieu en deux vitesses différentes et donc se révèlent par deux pics différents : un pic fin à 700°C et un autre pic large qui s'étend sur la gamme de température entre 720°C et 920°C. d'où, les sites qui résistent à 700°C sont plus stables bien qu'ils soient beaucoup moins denses en comparaison aux températures plus faibles.

Pour expliquer la chute d'activité des catalyseurs en nanodépôts lors des cycles de recyclage, la teneur en soufre a été analysée dans le mélange réactionnel d'estérification. Les catalyseurs sont cités selon la notation suivante A-B-C où A, B et C sont le type du catalyseur, la température de calcination du catalyseur et la température d'estérification respectivement (exemple pour M/SZS-580-50, A est le type du catalyseur, 580 est la température de cristallisation du catalyseur et 50 est la température de la réaction d'estérification). Les préfixes M et C cités avec les catalyseurs indiquent qu'il s'agit d'une mesure de soufre réalisée dans le milieu d'estérification pour M et une mesure de S dans les nanodépôts pour C.

*Tableau IV. 7. La variation de la masse normalisée de S dans les mélanges réactionnels d'estérification en fonctions du catalyseur employé ainsi que son cycle d'utilisation*

S (mg/g <sub>cata</sub> )	SZS-500-65	SZS-580-65	SZS-700-65	SS-500-65	SZS-580-50	WZS-650-65
1 <sup>er</sup> essai	11,09	71,33	29,12	75,37	74,09	7,067
2 <sup>ème</sup> essai	6,153	72,64	27,23	68,77	80,53	7,097
3 <sup>ème</sup> essai	5,906	70,72	25,26	-	73,20	6,859

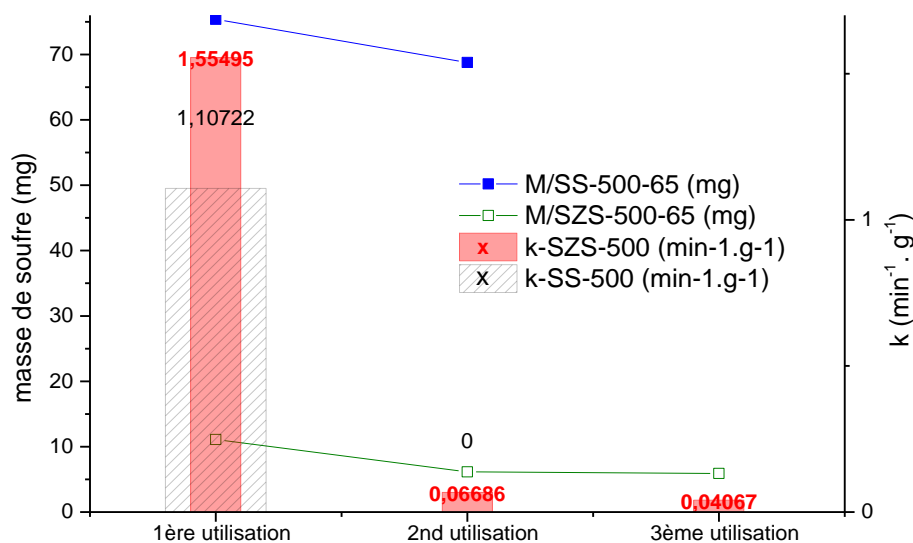




**Figure IV. 19.** Mesure de la teneur en soufre dans le mélange réactionnel d'estérification et comparaison avec sa quantité sur les nanodépôts nouveaux (avant utilisation)

La teneur en soufre S effective au niveau des catalyseurs en nanodépôts est nettement inférieure ou égale à celle dans le milieu d'estérification (fig. IV. 19.). Ceci prouve qu'il existe une source tierce de soufre dans le mélange d'estérification outre que les nanodépôts catalytiques. Le support de dépôt Si est une source, parmi d'autres, de soufre selon les résultats du tableau IV. 7. et figure IV. 19. Les réactifs utilisés et qui sont le méthanol et l'acide palmitique contiennent aussi des résidus soufrés. Ils sont de l'ordre de 3,6 mg de S pour le méthanol pour 100 mL de mélange réactionnel.

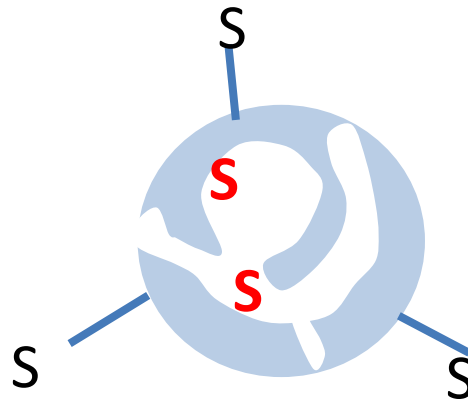
Il serait pertinent d'évaluer l'effet de la quantité de S excédentaire à la masse effective présente au niveau des nanodépôts catalytiques et de savoir si elle contribue à l'activité catalytique. Dans la suite nous représentons la teneur du soufre dans certains milieux d'estérification avec les constantes cinétiques correspondantes. Nous choisissons pour cela de présenter les résultats relatifs des essais catalytiques effectuées à 65°C et menées avec les catalyseurs SZS-500 et SS-500.



**Figure IV. 20.** Variation de la constante cinétique des nanodépôts SZS et SS traités à 500°C à des essais de recyclage et comparaison avec la teneur en soufre dans les mélanges d'estérification correspondants

Sur la figure IV. 20. et pour les catalyseurs SZS-500, une diminution de la constante cinétique sur les 3 cycles de recyclage de 95% puis de 98%. En parallèle, nous notons une réduction de la teneur en S de 45% puis de 47%. Concernant le 2<sup>ème</sup> type de catalyseur, SS-500 devient inactif au bout de la 1<sup>ère</sup> utilisation. Néanmoins, la teneur en soufre demeure quasi invariable dans les 2 milieux d'estérification de SS-500 pour la 1<sup>ère</sup> puis la 2<sup>ème</sup> utilisation (réduction de 8% de la teneur en S lors du 1<sup>er</sup> recyclage). Ceci prouve que le soufre majoritairement présent dans le milieu réactionnel est inerte vis-à-vis de la réaction d'estérification de l'acide catalytique. Son origine très probablement est les sulfates provenant des bains de traitement de surface avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en amont du CCD de ZOA. Ces entités chimiques sont donc inactives en tant que catalyseur pour la réaction d'estérification. Seuls les sites catalytiques créés au niveau du réseau ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sont actifs et relativement stables et contribuent à la conversion de l'acide palmitique en ester.

Nous pouvons schématiser la répartition des composés soufrés comme suit :



**Figure V. 21.** Répartition des éléments soufre au niveau de la structure des nanodépôts  
 $ZrO_2-SO_4^{2-}/SiO_2$

Les données fournies par les analyses ICP sur la composition du support  $SiO_2$  avec et sans dépôt de  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  d'une part et les constantes cinétiques correspondantes aboutissent à l'hypothèse suivante :

- ▲ Les composés soufrés actifs en catalyse sont les composés sulfatés greffés à la surface de la zircone déposée sur la silice. Ces espèces sont représentées par la lettre « S » en noire du schéma de la figure V. 21. les sulfates hydrolysés se transforment en  $H_2SO_4$  en présence de protons ( $H_2O$ ) qui catalyse la réaction d'estérification.
- ▲ Les composés soufrés inactifs en catalyse sont des entités se trouvant à l'état vierge du support et sont relargués à chaque recyclage. Ils sont représentés par « S » en rouge. Il ne s'agit pas d'entités chimiques capables de se transformer en  $H_2SO_4$

Concernant la diminution de l'activité catalytique des nanodépôts, elle s'explique généralement par une hydrolyse des groupements sulfates formant le complexe catalytique  $ZrO_2-SO_4^{2-}$ . Nous avons estimé la quantité d'eau formée par estérification à l'équilibre puis nous vérifions si la quantité de soufre relargué lui est équivalente.

$$n_{eau}^{eq} = n_{AP}^0 = \frac{m_{AP}^0}{M(AP)} = 0,0242 \text{ mol}$$

$$n_S^{perdue} = \frac{m_S}{M(S)} = 1,542 \cdot 10^{-4} \text{ mol pour SZS - 500}$$

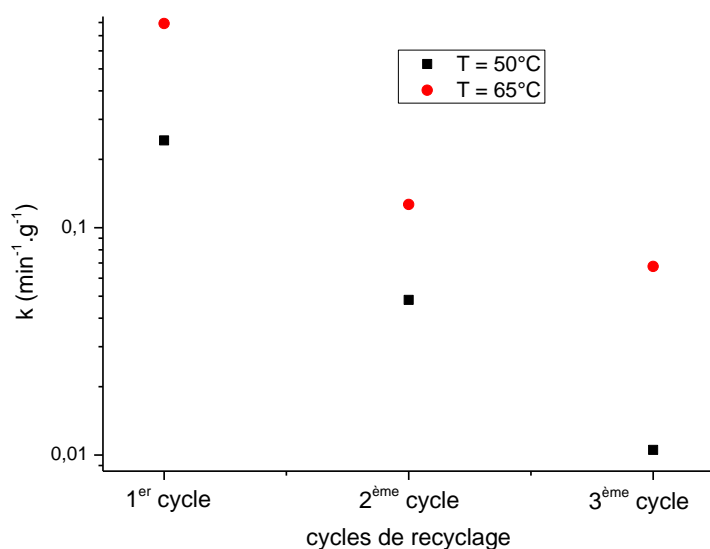
$$n_S^{perdue} = \frac{m_S}{M(S)} = 2,061 \cdot 10^{-4} \text{ mol pour SS - 500}$$

avec  $n_{eau}^{éq}$  et  $n_S^{perdue}$  sont respectivement le nombre de moles d'eau formées à l'équilibre de la réaction d'estérification, et la différence de nombre de moles de S dans le mélange d'estérification entre la 1<sup>ère</sup> et la 2<sup>ème</sup> utilisation. Cette estimation permet de conclure que la teneur du soufre dans les milieux d'estérification lors du recyclage ne correspond pas à la quantité d'eau structurale ou formée par estérification. En plus, la quantité de soufre perdue est 100 fois plus faible que le nombre de moles équivalents en eau formée ou structurale. Nous ne pouvons pas ainsi de valider la source de perte d'activité.

La masse de S relarguée est inférieure à 0,08% par rapport à la masse de l'acide palmitique ou l'huile à transformée en général. La quantité de soufre dissipée est infiniment faible. Bien que l'analyse élémentaire n'a pas aboutit à une quantification précise des sulfates relargués lors des recyclages, les conclusions sont pertinentes sur l'efficacité du complexe catalytique  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  hétérogène élaboré vu que les sulfates en phase homogènes sont inactifs en catalyse. En addition, la réponse catalytique est sensible à une teneur en sulfates du complexe catalytique de l'ordre de 0,1% massique par rapport à la charge d'acides gras.

### **C. Essais de stabilisation des performances catalytiques des nanodépôts de $ZrO_2-SO_4^{2-}/SiO_2$ : estérification à 50°C**

Dans cette partie, l'objectif est de stabiliser l'activité catalytique des nanodépôts. Pour cela, nous optons à refaire les essais catalytique à température plus basse à 50°C en vue de minimiser le phénomène de solvatation des sulfates à la surface des nanodépôts. A cet effet, les nanodépôts traités à 580°C et présents à 0,1% en masse par rapport à l'acide palmitique seront employés. Un recyclage sur 3 cycles sera effectué.



**Figure V. 22.** Comparaison des constantes cinétiques pour deux estérifications effectuées à 50°C et 65°C pour des nanodépôts calcinés à 580°C

**Tableau V. 8.** Evaluation des constantes cinétiques des réactions d'estérification effectuées à 65°C et 50°C avec les nanodépôts calcinés à 580°C

Température d'estérification (°C)	Expérience	Utilisation	k (min <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	perte d'activité lors du recyclage (%)
65	55	1 <sup>ère</sup>	0,79152	0
	58	2 <sup>ème</sup> – 1 <sup>er</sup> recyclage	0,12657	84
	62	3 <sup>ème</sup> – 2 <sup>ème</sup> recyclage	0,06763	47
50	66	1 <sup>ère</sup>	0,24217	0
	67	2 <sup>ème</sup> – 1 <sup>er</sup> recyclage	0,04815	80
	68	3 <sup>ème</sup> – 2 <sup>ème</sup> recyclage	0,01054	78

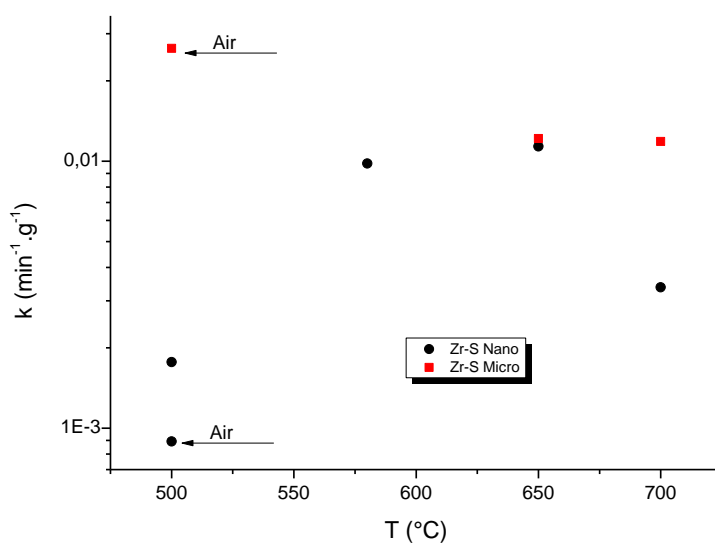
A une température d'estérification plus faible, la constante cinétique diminue (fig. V. 22.). Le résultat est prévisible selon la loi d'Arrhénius. Sauf que le phénomène de relargage persiste et s'accroît lors du dernier cycle de recyclage.

### V. 3. 5. Les mesures cinétiques de l'estérification de l'acide palmitique assistée par les poudres Zr-S Nano et Zr-S Micro

Les poudres Zr-S Nano et Zr-S Micro ont été calcinées à 4 températures différentes : 500, 580, 650 et enfin 700°C. Toutes les poudres ont été injectées dans le même pourcentage massique en raison de 3,217%. Le tableau V. 9. regroupe les détails de ces essais catalytiques. Les constantes cinétiques de ces expériences sont présentées par la figure V. 23.

*Tableau V. 9. Les détails des catalyseurs nanopoudres employés dans la catalyse hétérogène*

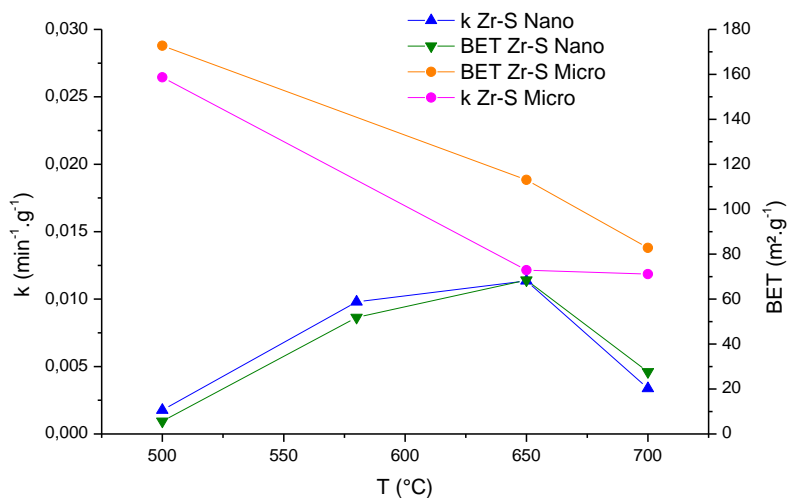
	Expériences	Température de calcination des poudres Zr-S Nano et Micro (°C)	Atmosphère de calcination	k (min <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )
Zr-S Nano	SB40	500	Air	0,8926 E-3 ± 0,297
	SB45	500	O <sub>2</sub>	1,768 E-3 ± 0, 132
	SB51	580	O <sub>2</sub>	9,800 E-3 ± 0,051
	SB43	650	O <sub>2</sub>	11,35 E-3 ± 0,014
	SB49	700	O <sub>2</sub>	3,370 E-3 ± 0,213
Zr-S Micro	SB41	500	Air	26,45 E-3 ± 0,218
	SB44	650	O <sub>2</sub>	12,150 E-3 ± 0,188
	SB50	700	O <sub>2</sub>	11,85 E-3 ± 0,148



**Figure V. 23.** L'influence de la température de calcination sous O<sub>2</sub> (certaines poudres sont calcinées sous air à 500°C) sur les valeurs des constantes cinétiques (échelle logarithmique) des essais catalytiques assistés par différentes nanopoudres et micropoudres de ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Le profil de la variation de la constante k en fonction de la température de cristallisation pour les poudres Zr-S Nano révèle un optimum à 650°C. Les valeurs de k augmentent en fonction de la température entre 500 et 650°C puis elles décroissent de 67% par rapport à la valeur optimale. A 500°C, deux traitements thermiques ont été menés à deux atmosphères différentes : sous air puis sous O<sub>2</sub>. Comme il était déjà explicité au chapitre précédent, les poudres Zr-S Nano sont très réactives lors de leur calcination. L'utilisation de l'oxygène comme gaz de calcination à 500°C a permis de hausser la valeur de k de 98% par rapport à celle sous air. Dans la suite, nous ne considérons que les poudres Zr-S Micro traitées à 500°C sous air. Pour le reste, nous privilégions le traitement thermique sous O<sub>2</sub>.

Sur la figure précédente (fig. V. 23.), sur le domaine de température de calcination entre 500 et 700°C, les constantes cinétiques ont une tendance monotone décroissante pour les poudres Zr-S Micro et sont supérieures à celle des poudres Zr-S Nano à l'exception de k à 650°C où les deux valeurs des 2 poudres se rejoignent. Un ensemble de caractérisation des deux poudres était investigué au chapitre précédent pour expliquer le comportement catalytique de ces matériaux.



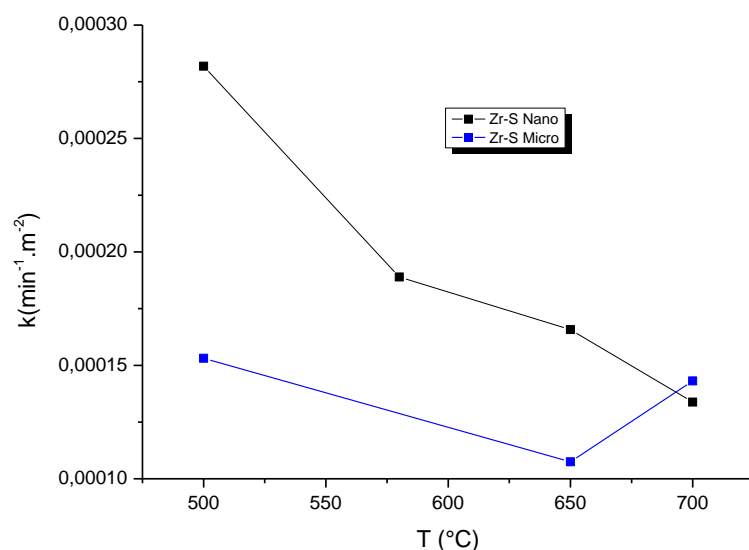
**Figure V. 24.** Evolution des constantes cinétiques ainsi que les surfaces spécifiques en fonction de la température de calcination pour les poudres Zr-S Nano et Zr-S Micro

L'évolution des valeurs des surfaces spécifiques en fonction de la température de calcination pour les poudres nanométrique adopte un profil différent de celui des poudres micrométriques (fig. V. 24.). Concernant les poudres micrométriques, la surface spécifique se réduit sous l'effet de l'augmentation de la température de calcination. Les valeurs diminuent de 172,75 m<sup>2</sup>/g à 500°C jusqu'à 87,782 m<sup>2</sup>/g à 700°C. Cette tendance est expliquée par le fait que les particules de poudre s'agglomèrent sous effet de température. Contrairement à cette logique, la surface spécifique des poudres nanométriques passent par un optimum à 650°C égal à 68,478 m<sup>2</sup>/g. Entre 500 et 580°C, la surface spécifique augmente de 10 fois pour atteindre 51,863 m<sup>2</sup>/g à 580°C. Au-delà de 650°C, la surface spécifique se décline encore une fois jusqu'à 27,668 m<sup>2</sup>/g à 700°C.

En général, l'évolution des constantes cinétiques ainsi que celle des surfaces spécifiques en fonction de la température de calcination de chacune des poudres Zr-S Nano et Zr-S Micro respectivement ont deux profils de même tendance. Ceci prouve que l'activité catalytique n'est pas proportionnelle à la masse du catalyseur mais plutôt à sa surface active, autrement au nombre des sites actifs « effectifs » exposés aux molécules du milieu d'estérification. Sur la figure V. 25., nous rapportons les valeurs des constantes cinétiques normalisées à la surface spécifique correspondante. Ce tracé pour les deux lots de poudres permet de visualiser la performance de chaque site catalytique à une température donnée indépendamment de sa quantité. Autrement, ceci permet de comparer « schématiquement » un site catalytique d'une



poudre nanométrique à celui d'une poudre micrométrique à la même température de calcination et dans un même environnement réactionnel.



**Figure V. 25.** Evolution des constantes cinétiques normalisées à la surface spécifique en fonction de la température de calcination pour Zr-S Nano et Zr-S Micro

**Tableau V. 10.** Les valeurs des constantes cinétiques normalisées à la surface pour les poudres Zr-S Nano et Zr-S Micro en fonction des températures de calcination

Température (°C)	k Zr-S Nano (min <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )	k Zr-S Micro (min <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )
500	2,82 E-04	1,53E-04
580	1,89E-04	--
650	1,66E-04	1,07E-04
700	1,34E-04	1,43E-04

La figure V. 25. montre que la constante cinétique  $k$  normalisée à la surface spécifique du matériau  $k$  (min<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>) est quasiment invariable dans le cas des poudres micrométriques ( $\sim 1,34 \times 10^{-4}$  min<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>) alors qu'elle décroît dans le cas de la poudre nanométrique. Entre 500 et 580°C, la poudre Zr-S Nano perd 40% de son activité catalytique puis 53% entre 500°C et 700°C. Ainsi, un site catalytique nanométrique est sensible aux conditions de traitement

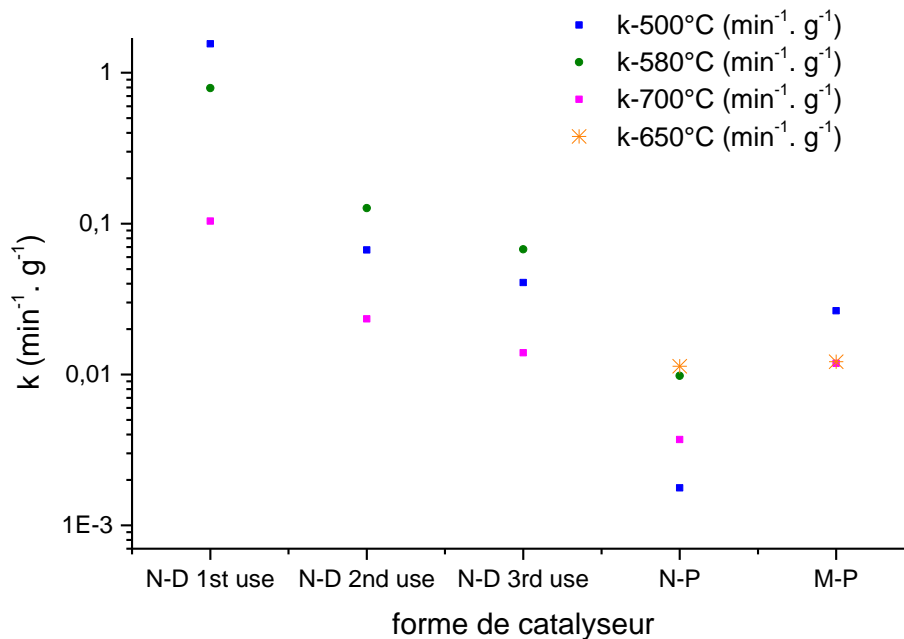
thermique, contrairement aux poudres Zr-S Micro et aux interprétations des constantes cinétiques normalisées à la masse ( $k$  en  $\text{min}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ) citées ci-dessus, l'activité optimale de Zr-S Nano est à  $500^\circ\text{C}$ . Sur la plage des températures investiguées, les constantes cinétiques des poudres Zr-S Nano sont supérieures à celles des poudres Zr-S Micro. Il en découle de conclure qu'un site actif d'une poudre nanométrique a une capacité catalytique supérieure à celle d'une poudre micrométrique pour une température comprise entre  $500^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$ . Ceci est dû éventuellement à la densité des sites actifs qui varie d'une poudre à une autre. Des mesures ICP du milieu d'estérification ont montré que la quantité du soufre dépend de la surface spécifique de la poudre. Autrement, le profil de la variation du soufre suivant la température de calcination des poudres est similaire au profil de la surface spécifique (Annexe IV).

### **V. 3. 6. Comparaison des performances des nanodépôts de $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$ avec d'autres formes et types de catalyseurs**

Dans cette partie, nous comparons les performances des nanodépôts catalytiques  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$  avec les poudres Zr-S Nano et Zr-S Micro pour évaluer les performances de la phase active  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  sous forme de nanodépôts et poudres de granulométrie différentes. De plus, nous comparons  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$  avec des nanodépôts sulfatés de zircone cristallisée et  $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ . La comparaison se fait au niveau des performances catalytiques ainsi que leur stabilité lors des essais de recyclage.

#### **A. Comparaison des nanodépôts de $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$ avec les poudres de Zr-S Micro et Zr-S Nano**

Après avoir étudié les réponses catalytiques des nanodépôts et des poudres successivement  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ , il est pertinent de comparer leur performance pour la même température de cristallisation via la constante cinétique  $k$  ( $\text{min}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ). Ceci permettra d'apprécier l'efficacité du catalyseur en poudres et supporté.



*N-D 1st use: Nanodépôts 1<sup>ère</sup> utilisation, N-P: Zr-S Nano, M-P: Zr-S Micro*

**Figure V. 26.** Comparaison des constantes cinétiques des différentes formulations du matériau  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  traité à différentes températures de calcination

Globalement, l'utilisation des nanodépôts est plus avantageuse que les poudres qu'elles soient nanométriques ou micrométriques (fig. V. 26.). Les constantes cinétiques des nanodépôts à l'issue de 3 cycles de recyclage demeurent largement supérieures à celles des poudres.

L'optimum des constantes  $k$  ( $\text{min}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ) des nanopoudres à 580°C ou 650°C est seulement à 3% de la valeur de  $k$  pour les nanodépôts à la fin des cycles de réutilisation malgré que le catalyseur en nanopoudre a été employé 30 fois plus concentré en masse par rapport à l'acide palmitique. En effet, le dépôt sur un gel de silice de 350  $\mu\text{m}$  de diamètre permet « d'exposer » plus de sites catalytiques, dits sites actifs « effectifs », au milieu réactionnel que dans le cas des nanopoudres. D'ailleurs, les nanopoudres sont considérées comme des nanodépôts supportés par des nanoparticules. Les nanoparticules se fusionnent, ce qui diminue leur surface spécifique. Ceci est un facteur qui contribue à la baisse d'activité des nanopoudres par rapport aux nanodépôts.

Concernant les micropoudres, à 500°C, les nanodépôts recyclés pour la deuxième fois sont 40% plus efficace que leurs homologues en micropoudres, également, à 30 fois moins

concentré en masse par rapport à l'acide palmitique. Il est certain que les micropoudres sont beaucoup plus proches à l'efficacité des nanodépôts que les nanopoudres. Il est convenable d'expliquer ceci en se basant sur les clichés MET réalisés sur Zr-S Micro à différentes températures de calcination : les Zr-S Micro possèdent des particules de taille réduite par rapport aux nanopoudres ce qui leur confère une surface spécifique plus élevée et donc avoir plus de sites actifs effectifs.

Ce résultat est crucial puisque les catalyseurs supportés sont plus adaptés aux installations industrielles pour des raisons technologiques diverses telles que les pertes de charges dues au colmatage des poudres ainsi que l'encrassement des canalisations. Les nanodépôts, en plus des solutions qu'ils offrent par rapport à ces problèmes technologiques, permettent de préserver les performances catalytiques sur plusieurs recyclages.

L'activité catalytique des nanodépôts est 50 fois plus importante que celle des nanopoudres ce qui ne s'explique pas seulement par le rapport de surface spécifique. Nous suggérons que la densité des groupements  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  est beaucoup plus élevée au niveau des nanodépôts et/ou que l'acidité des sites actifs au niveau du catalyseur supporté est plus importante (éventuelle contribution du support).

En résumé, l'élaboration des nanopoudres a permis d'étudier la réponse catalytique du matériau  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  pur sans la contribution du support. L'étude s'est étendue aux caractérisations morphologiques, structurales et élémentaires qui étaient importantes pour comprendre la variation de la réponse catalytique en fonction de la température de calcination. Dans la suite de cette démarche, la synthèse des nanodépôts  $ZrO_2-SO_4^{2-}/SiO_2$  vise à reprendre la synthèse du même matériau, zircone sulfatée, mais supporté pour être plus applicatif en visant un matériau utilisable en industrie de production de biodiesel. Les résultats sur les nanodépôts étaient satisfaisants de point de vue performance catalytique élevée en comparaison avec les poudres. Sauf que les essais de recyclage ont démontré une perte d'activité qui varie en importance selon la température de calcination des nanodépôts. En prenant en compte les mesures de la teneur de S dans le milieu catalytique, la perte d'activité est due à un phénomène commun (Jitputti J., 2006 ; López D.E., 2008 ; Omota F., 2003 ; Lee D.W., 2014) qui est le relargage. En vue de limiter ce problème, une baisse de température de synthèse pouvait diminuer le caractère acide de Lewis de l'eau (qui contribue à l'hydrolyse des sulfates) et donc par la suite, améliorer la stabilité du catalyseur à l'issue du recyclage. Ainsi, dans ce qui suit, un essai catalytique en présence de nanodépôts traités à 580°C ont été

employés à 0,1% de masse par rapport à l'acide palmitique. Particulièrement, la température d'estérification est réduite à 50°C seulement au lieu de 65°C.

### **B. Comparaison des nanodépôts $ZrO_2-SO_4^{2-}/SiO_2$ avec des nanodépôts sulfatés de $ZrO_2$ cristallisé et $WO_x-ZrO_2/SiO_2$**

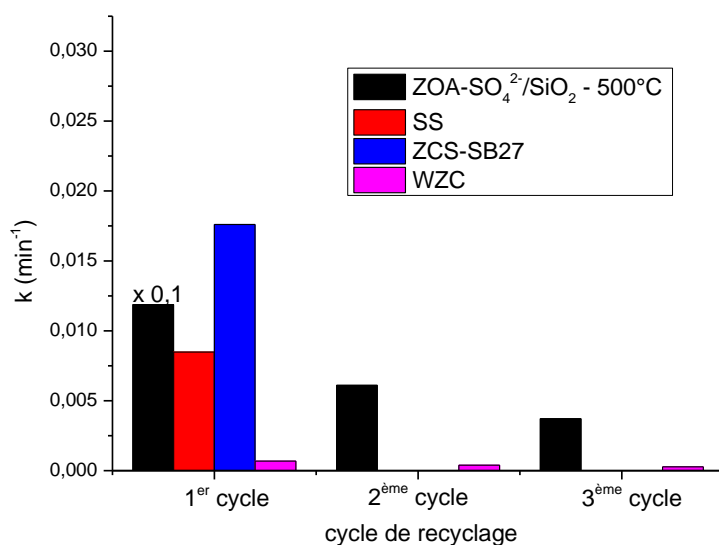
Les nanodépôts de  $ZrO_2-SO_4^{2-}/SiO_2$  traités à 500°C seront comparés à d'autres catalyseurs élaborés au cours de ce projet et qui étaient destinés à l'utilisation dans la réaction d'estérification de l'acide palmitique. Cette étude comparative sert à démontrer la pertinence du choix de la méthode d'élaboration des catalyseurs étudiés tout au long de ce manuscrit.

Les autres catalyseurs sont issus de deux modes de fonctionnalisation :

- ▲ Fonctionnalisation anionique, dont les catalyseurs étudiés font partie. Il s'agit de la sulfatation de  $ZrO_2$  par l'acide sulfurique. Contrairement au cas des catalyseurs que nous venons de présenter dans ce manuscrit, des catalyseurs à base de nanopoudres et de nanodépôts (avec des supports différents de celui utilisé auparavant) étaient sulfatés après la cristallisation de  $ZrO_2$ . Ces catalyseurs sont nommés « ZCS ». Les silices sulfatés sans dépôt de  $ZrO_2$  étaient aussi testées comme catalyseur d'estérification de l'acide palmitique. Ce catalyseur est noté « SS »
- ▲ nanocomposite : des nanodépôts de  $WO_x-ZrO_2/SiO_2$  étaient synthétisés pour cet effet. Ce catalyseur est noté « WZS »

L'annexe IV comprend tous les détails d'élaboration et des résultats catalytiques de ZCS, SS et WZS.

La comparaison se fera en premier temps entre  $ZrO_2-SO_4^{2-}/SiO_2$  calcinés à 500°C sous  $O_2$  avec le même support sulfaté en absence de dépôt de  $ZrO_2$ . Ce catalyseur classé SS sera aussi calciné à 500°C sous  $O_2$ . Cette étude comparative sert à mettre en exergue la contribution de la zircone dans la structure des catalyseurs  $ZrO_2-SO_4^{2-}/SiO_2$  qu'ils soient sous formes de poudres ou nanodépôts selon la procédure établie. Par la suite, nous poursuivons la comparaison avec les catalyseurs WZS et ZCS (ZCS-SB27).



**Figure V. 27.** Comparaison des activités catalytique entre les catalyseurs  $ZOA-SO_4^{2-}/SiO_2$ , SS, ZCS-SB27 et WZC pour les mêmes conditions d'estérification

**Tableau V. 11.** Les constantes cinétiques des catalyseurs  $ZOA-SO_4^{2-}/SiO_2$ , SS, ZCS-SB27 et WZC dans les mêmes conditions d'estérification à plusieurs recyclages

Catalyseur	Expérience	Utilisation	k (min <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	perte d'activité lors du recyclage (%)
$ZOA-SO_4^{2-}/SiO_2$ (500°C)	46	1 <sup>ère</sup>	0,01188	0
	47	2 <sup>ème</sup> – 1 <sup>er</sup> recyclage	0,0061	49
	48	3 <sup>ème</sup> – 2 <sup>ème</sup> recyclage	0,00371	70
SS (500°C)	63	1 <sup>ère</sup>	0,00848	0
	64	2 <sup>ème</sup> – 1 <sup>er</sup> recyclage	0	100
	-	3 <sup>ème</sup> – 2 <sup>ème</sup> recyclage	0	100
ZCS-SB27	27	1 <sup>ère</sup>	0,0176	0
	36	2 <sup>ème</sup> – 1 <sup>er</sup> recyclage	0	100
	-	3 <sup>ème</sup> – 2 <sup>ème</sup> recyclage	0	100
WZC	42	1 <sup>ère</sup>	6,80089E-4	0
	52	2 <sup>ème</sup> – 1 <sup>er</sup> recyclage	3,951E-4	42
	65	3 <sup>ème</sup> – 2 <sup>ème</sup> recyclage	2,71876E-4	60

Selon la figure V. 27. et le tableau V. 11., seuls les nanodépôts de  $ZrO_2-SO_4^{2-}/SiO_2$  et  $WO_x-ZrO_2/SiO_2$  maintiennent une activité catalytique au bout de 3 cycles de recyclage. Les deux autres catalyseurs, bien que ZCS-SB16 dénote d'une constante cinétique importante à la première utilisation, ZCS et SS perdent intégralement leur activité catalytique depuis le 1<sup>er</sup> recyclage. Ainsi, il est pertinent de confirmer leur instabilité de plus qu'ils sont considérés des catalyseurs homogènes qui partent en solution et non régénérables. Pour le catalyseur SS, les raisons étaient présentées au paragraphe précédent. Concernant le catalyseur ZCS calciné avant la sulfatation, les groupements hydroxyles présents à l'état amorphe de  $ZrO_2$  sont réduits après la calcination et donc, les groupements responsables à la fixation des sulfates sont réduits considérablement.

Ces comparaisons ont été d'une importance majeure pour pouvoir confirmer deux points fondamentaux :

- ▲ La présence de  $ZrO_2$  dans le catalyseur sulfaté est indispensable pour former un matériau réutilisable au bout de 3 cycles au minimum. La zircone stabilise les sulfates via les vacances électroniques au niveau des orbitales f et permet donc de former un complexe  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  qui résistent aux températures élevées de calcination et permet de confier au matériau un caractère acide certain.
- ▲ Pour que la zircone contribue efficacement dans la synthèse d'un catalyseur réutilisable, la sulfatation devrait intervenir avant la calcination vu que les groupements hydroxyles présents en densité élevée à l'état amorphe de  $ZrO_2$  sont indispensables pour fixer les groupements sulfates pour former par la suite le complexe  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  à l'issue du traitement thermique

Ces points consolident la pertinence du mode opératoire établi et choisi pour synthétiser les catalyseurs  $ZrO_2-SO_4^{2-}/SiO_2$ .

Entre le catalyseur  $ZrO_2-SO_4^{2-}/SiO_2$  et WZC, le choix de leur utilisation dépend de plusieurs aspects :

- ▲ La cinétique de désactivation : c'est la cinétique avec laquelle la réponse catalytique des deux catalyseurs décroît au cours du recyclage. Pour la déterminer, il est nécessaire de prévoir des études de suivis cinétiques sur des cycles de recyclage étendu, à savoir, une dizaine de réutilisations. Cette étude permettra par la suite de visualiser le nombre de réutilisations valables pour chaque lot de catalyseur avant qu'ils deviennent inactifs. Ce qui correspond à la cinétique de désactivation.

- ▲ L'efficacité catalytique : elle est représentée par la constante cinétique  $k$  ( $\text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ). Il s'agit de la capacité de chaque catalyseur de convertir les réactifs en biodiesel pour un temps donné. Plus la constante cinétique est élevée, plus le rendement est élevé pour une durée de temps bien définie
- ▲ Le cycle de vie du catalyseur : il dépend de l'efficacité catalytique et de la cinétique de désactivation. Il représente l'évolution de l'efficacité cinétique au cours des cycles de recyclage.
- ▲ Le coût d'élaboration du catalyseur : ce coût comprend le coût des produits chimiques nécessaires à la synthèse de  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$  et WZC ainsi que le coût énergétique de l'étape de synthèse (temps d'élaboration, coût énergétique des équipements nécessaires à la synthèse des catalyseurs, température et durée de calcination, gaz de calcination). Les nanodépôts  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$  nécessite plus d'étapes d'élaboration pour parvenir à la forme finale du catalyseur (synthèse du sol par le réacteur à T-micro-mélange). De plus, l'oxyde de zirconium est sensible à l'air ce qui exige la préparation des réactifs ainsi que le dépôt sous atmosphère contrôlée. Quant au WZC, il est élaboré par CCD à partir d'une solution aqueuse de sels de tungstène. Les conditions de traitement thermique sont les mêmes lors de ce projet, mais il rapporté par certains auteurs que la calcination de WZC pourrait être effectuée à des températures allant jusqu'à  $850^\circ\text{C}$ .
- ▲ Coût écologique d'utilisation des catalyseurs : la cinétique de désactivation des catalyseurs est due principalement à un phénomène de relargage des sulfates et de l'élément tungstène pour  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$  et  $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$  respectivement. Il en découle que ces deux éléments seront présents dans la composition du biodiesel formé. Néanmoins, l'impact écologique des sulfates est plus nocif que celui du tungstène auquel les études ne signal aucun effet notoire pour le moment (Park Y. M., 2008). Les sulfates sont susceptibles de se transformer en  $\text{SO}_x$  lors de la combustion du carburant.

Tous ces éléments sont à prendre en considération lors du choix du catalyseur en fonction des intérêts de l'industriel. Le coût d'élaboration des nanodépôts de  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$  dépasse celui de WZC. Par contre, l'efficacité catalytique de  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$  réduit le coût de production de biodiesel en atteignant un taux de conversion 100 fois plus rapidement qu'avec WZC. A ce niveau, c'est l'industriel qui choisira de privilégier un catalyseur à prix raisonnable mais moins efficace pour des taux de conversion modéré sans traitements



postérieurs ou bien un catalyseur plus cher avec une efficacité plus accrue pour des productions en tonnages importants avec des traitements de séparation des sulfates.

## **V. 4. Synthèse de biodiesel à partir des acides gras**

### **V. 4. 1. Introduction**

Dans ce qui précède, l'élaboration et la caractérisation puis l'optimisation du catalyseur étaient effectuées à la base d'une réaction d'estérification de l'acide palmitique qui est un acide gras simple. Cet acide est considéré comme modèle vu qu'il est présent quasiment dans la majorité des déchets gras et des huiles non comestible. Ces deux dernières matières sont les principales matières premières des industries de production de biodiesel (Endalew A. K., 2011). Il est par la suite pertinent de tester les performances du catalyseur ainsi élaboré dans un milieu réactionnel similaire aux charges réelles. Dans la suite de cette optique, nous choisissons deux réactifs :

- ✓ Un milieu réactionnel proche de la composition des huiles non comestibles : la plupart des huiles non comestibles comportent une proportion assez importante en mélange d'acides palmitique-oléique (tableau I. 2.). pour cette raison nous réalisons un mélange de ces deux acides et nous suggérons à titre indicatif des proportions égales d'huiles pour simuler la composition de l'huile de palme. Mais, avant de tester les nanodépôts avec le mélange palmitique – oléique, il convient de voir l'influence de l'huile oléique pure sur les performances du catalyseur supporté.
- ✓ Un milieu réactionnel qui simule les déchets d'acides gras. Ces déchets sont riches en triglycérides. Le tripalmitate de glycérole, la palmitine ou le tripalmitine sera utilisé comme exemple de triglycérides. Ce réactif a l'avantage d'avoir un signal par FTIR similaire à celui de l'acide palmitique étant donné qu'il est formé de 3 acides palmitiques. Ceci vulgarise le suivi cinétique vu que la signature du réactif et du produit (ester) seront les mêmes que ceux déjà établies avec l'estérification de l'acide palmitique.

### **V. 4. 2. L'acide oléique :**

L'acide oléique substitue l'acide palmitique dans cet essai en gardant les mêmes conditions de synthèse et qui sont comme suit :

- ♣ Rapport molaire acide : alcool =1/100
- ♣ Alcool : le méthanol, volume = 100 mL

▲ T=65°C

▲ Pourcentage massique de  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  par rapport à l'acide oléique : 0,1% (masse de  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2 = 0,39$  g)

Le suivi cinétique est assuré par FTIR comme au préalable. Les mesures cinétiques valident l'ordre réactionnel égal à 1 pour une constante k égale à  $0,00442 \text{ min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$  à 65°C.

#### **V. 4. 3. Mélange acide palmitique – acide oléique : valorisation des huiles non comestibles**

Une large gamme d'huiles non comestibles possède une composition riche en acide palmitique et acide oléique. Dans le cadre de tester les performances des nanodépôts de zircone sulfatée, une charge composée d'un mélange équimolaire (à titre d'indicatif) d'acide palmitique et d'acide oléique. De même, les conditions opératoires sont maintenues invariantes ; une masse de 0,400 g de nanodépôts était injectée dans le milieu réactionnel, ce qui correspond à un pourcentage massique de catalyseur effectif par rapport aux huiles de 0,1%.

De même, l'ordre de réaction est égal à 1 avec une constante cinétique égale à  $0,00389 \text{ min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$  à 65°C.

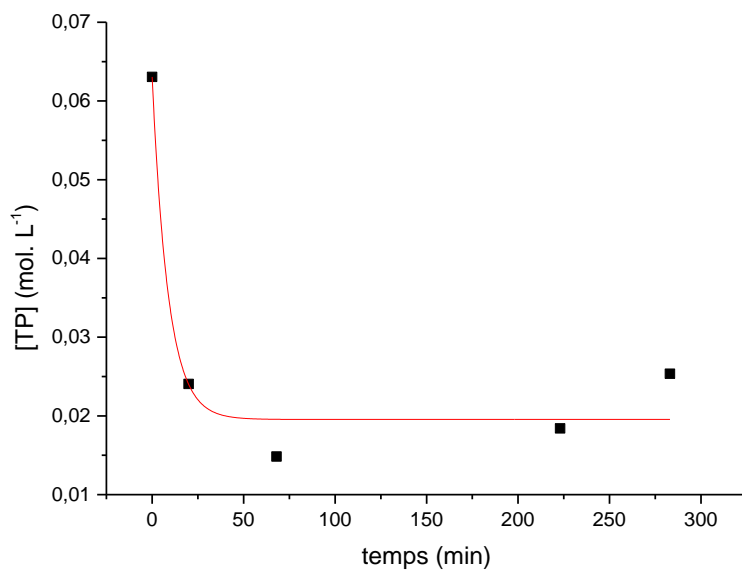
#### **V. 4. 4. Le tripalmitine : cas des triglycérides et valorisation des déchets gras**

L'huile de friture est un exemple très abondant de déchets gras. Ces huiles sont riches en triglycérides. Le tripalmitine qui est composé de 3 acides palmitiques liés, fait partie de cette famille de corps gras et il sera utilisé comme charge dans l'essai catalytique qui suit. La teneur en tripalmitine sera ajustée de façon à avoir la même teneur fonctionnelle en acide. Autrement, étant donné qu'une mole de tripalmitine contenait 3 moles d'acide palmitique, le rapport acide : alcool sera donc égal à 3/100, ce qui correspond à 50,906 g de tripalmitine dans 100 mL de méthanol.

En particulier, les prélèvements de 1 mL pour le suivi cinétique ne sont pas dilués dans 2 mL de méthanol mais plutôt dans 5 mL de (toluène : méthanol) selon les proportions volumiques (2 :1).

Concernant les mesures d'absorbance FTIR, le background est le mélange toluène : méthanol dans la proportion volumique 2 :1. Pour les mesures d'étalonnage, les solutions de tripalmitine et de tripalmitine-palmitate de méthyle étaient préparées à des concentrations

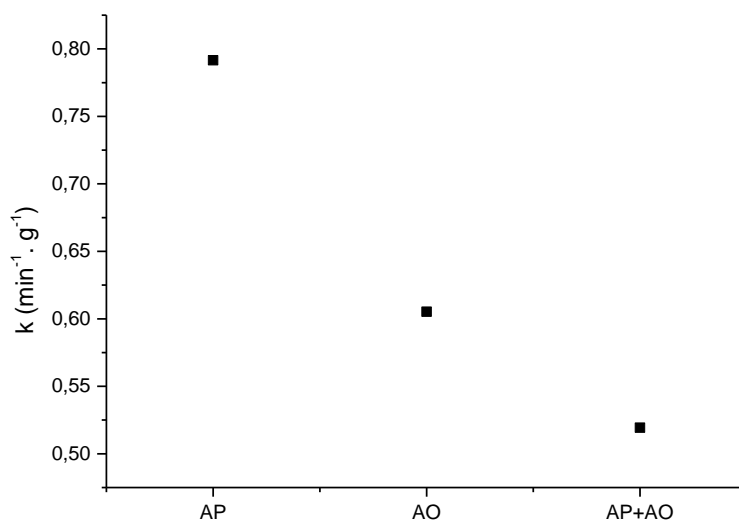
différentes dans le mélange toluène : méthanol dans les mêmes proportions. Les résultats du suivi cinétique de cet essai sont reportés sur la figure IV. 28.



**Figure IV. 28.** Evolution de la concentration du tripalmitine TP en fonction du temps de réaction

Nous déduisons que les nanodépôts catalytiques conservent leur activité avec les triglycérides : conversion de 70% du tripalmitine au bout d'une heure de réaction.

#### V. 4. 5. Récapitulatif des résultats cinétiques sur la synthèse de biodiesel



**Figure IV. 29.** Comparaison des constantes cinétiques pour différentes charges

**Tableau V. 12.** Les constantes cinétiques du catalyseur  $ZrO_2-SO_4^{2-}/SiO_2$  (580°C) testé avec différents acides gras

Acide gras	Expérience	k (min <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> ) à 65°C
AP	55	0,79152
AO	69	0,60523
AP+AO	70	0,51934
TP	71	2,06418

D'après les valeurs des constantes cinétiques regroupées par le tableau V. 12. et présentées par la figure V. 29., les performances catalytiques des nanodépôts  $ZrO_2-SO_4^{2-}/SiO_2$  diminuent avec l'utilisation de l'acide oléique comme réactif d'estérification. Cette diminution est d'origine rhéologique. L'acide oléique possède un squelette plus chargé de 4 atomes de C en plus par rapport à l'acide palmitique. Ceci impact le poids moléculaire qui fait augmenter la viscosité du milieu d'où un transfert de matière à la surface du catalyseur plus lent. Lors du mélange AP+AO, la constante cinétique théorique  $k_{AP+AO}^{th}$  correspondra à la moyenne des deux constantes cinétiques  $k_{AP}$  et  $k_{AO}$  pondérées aux fractions molaires des acides AP et AO

respectivement. Cependant, la constante expérimentale du mélange  $k_{AP+AO}^{exp}$  est estimée comme suit :

$$k_{AP+AO}^{exp} \leq \min(k_{AP}, k_{AO}) \leq k_{AP+AO}^{th}$$

Ce résultat montre qu'il existe une interaction entre les deux molécules d'AP et AO lors des essais de mélange. Cette interaction pourrait intervenir avec une constante cinétique importante qui fait que l'adsorption des molécules des réactifs AP et AO ne soit pas l'étape cinétiquement limitante pour transformer les acides gras en esters. Les phénomènes d'interaction peuvent être d'origine électrostatique telle que les forces de Van Der Waals qui relient les sites nucléophiles d'une part et les sites électrophiles d'autre part des groupements carboxyliques des molécules d'AP et AO. Une compétition entre les deux molécules.

**Tableau V. 13.** Comparaison entre les performances des nanodépôts  $ZrO_2-SO_4^{2-}/SiO_2$  avec celles des différentes poudres de zircon sulfatée citées dans la bibliographie

Type de réaction (T °C)	corps gras à convertir	fraction massique du catalyseur par rapport au corps gras, %	R	Taux de conversion, % (temps de réaction, h)	Référence
E(140)	acide dodécanoïque dans le méthanol	3	1/5	70 (60 min)	Kiss A. A., 2006
TE (200)	huile brute de grains de palme dans le méthanol	1	1/6	90 (1h)	Jitputti I., 2006
TE (150)	huile de palme dans le méthanol	0,08	1/10	76 (2h)	Kansedo J., 2012
E (60)	soybeanoil dans le méthanol	2	1/9	23 (80 min)	Deshmane V. G., 2013
E(95)	acide palmitique dans le méthanol	5	1/100	86 (6h)	Chen G., 2013
TE et E (250)	huile de palme brute	1	1/24	92(10 min)	Laosiripojana N., 2010
	huile de palme raffinée	1	1/24	95 (10 min)	
E (60)	acide palmitique dans le méthanol	6	1/20	90 (7h)	Saravanan K., 2015
E (65)	acide palmitique dans le méthanol	0,1	1/100	90 (3h)	Notre travail
	acide oléique dans le méthanol	0,1	1/100	41 (2h)	

	acide oléique et palmitique dans le méthanol	0,1	1/100	54 (3h20)	
TE (65)	tripalmitine dans le méthanol	0,1	1/100	70 (1h)	

## V. 5. Conclusion

Dans le but d'élargir l'utilisation des catalyseurs en nanodépôts, trois charges différentes étaient testées. Pour chacune des charges proches des charges réelles, les nanodépôts conservent leurs activités catalytiques avec une variation au niveau de la cinétique de conversion. Ce résultat confirme que le matériau ainsi élaboré possède une certaine stabilité vis-à-vis des charges impliquées au milieu réactionnel. De plus, il possède une tolérance vis-à-vis de la variation de la viscosité du milieu réactionnel, notamment lors du test avec le tripalmitine où la viscosité du milieu était relativement élevée en raison de la masse moléculaire élevée du triglycéride.

Néanmoins, la cinétique de la conversion en biodiesel est sensible à la charge pour des raisons de viscosité.

Ces résultats sont intéressants et incitent à avancer plus sur l'aspect stabilité du catalyseur. Pour cela, il faut étudier en profondeur la structure moléculaire de la phase active à la surface du catalyseur pour mieux comprendre le phénomène de relargage et pouvoir le limiter. Cette tâche nécessite aussi des améliorations de point de vue génie chimique en améliorant la configuration du réacteur « Green-Oil » de façon à pouvoir éliminer l'eau une fois qu'elle sera générée pour éviter l'hydrolyse des sulfates du catalyseur. Il est possible de travailler sur un agent supplémentaire inerte chimiquement et stable thermiquement pour être présent au milieu réactionnel en vue d'absorber l'eau. Nous pouvons toujours améliorer l'agent de sulfatation ou incorporer des éléments à la surface du catalyseur permettant d'augmenter son caractère hydrophobe.

Les tests d'estérification de l'acide palmitique dans le méthanol à 55°C visant à augmenter la stabilité des nanodépôts  $ZrO_2-SO_4^{2-}/SiO_2$  ont montré que la constante cinétique a été réduite d'un facteur 3 en moyenne par rapport aux essais menés à 65°C sur les 3 cycles d'utilisation. Pour augmenter les performances des nanodépôts de  $ZrO_2-SO_4^{2-}/SiO_2$ , il est à prévoir de réaliser des tests à des températures dépassant 65°C, par exemple, entre 70°C et 80°C pour des pressions variant entre 1,25 et 1,8 MPa (Annexe VI). Il serait pertinent d'évaluer le coût

de productivité en opérant à des pressions supérieures à la pression ambiante. Ce coût inclut le coût d'équipements dédiés aux opérations sous pression et le coût du risque sur le personnel en contact avec des équipements sous pression. L'ensemble de ces estimations des coûts vis-à-vis de l'augmentation de l'efficacité du catalyseur permettra d'évaluer une éventuelle rentabilité. Ecologiquement, les opérations sous pressions ne sont pas répertoriées comme des procédés « verts » puisqu'il y a un coût supplémentaire. Néanmoins, l'amélioration des performances catalytiques permettra de réduire les coûts de chauffage ce qui permettra d'améliorer l'aspect écologique des procédés industriels.

La comparaison des performances catalytiques des nanodépôts de  $ZrO_2-SO_4^{2-}/SiO_2$  avec les résultats cités dans la bibliographie pour la même nature du catalyseur en poudre, montre que notre matériau se situe parmi les catalyseurs les plus performants. Nous réussissons d'atteindre un taux de conversion de 90% au bout de 3h pour l'estérification de l'acide palmitique à une température relativement modérée par rapport aux autres exemples présentées dans le tableau (voir Chen G. (2013) pour acide palmitique dans le méthanol). En outre, le pourcentage massique du catalyseur par rapport au corps gras est parmi les valeurs faibles dans notre cas. Cette observation peut s'expliquer par la variation de la densité de groupements fonctionnels à la surface des différents matériaux ou bien même par la force acide de ces groupements. Par ailleurs, dans nos essais nous avons opté à un milieu fortement dilué (un rapport molaire acide : alcool égale à 1 :100) ce qui constitue une consommation importante de solvants à l'échelle industrielle. Il est possible de pallier ce problème en recyclant l'excès d'alcool.

## Conclusions et Perspectives

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre de développement de matériaux nouveaux nanostructurés à base de nanoparticules d'oxo-alcoxydes de zirconium. Les performances catalytiques de ce matériaux ont été évaluées dans le procédé « Green-Oil » de synthèse de biodiesel par estérification et transestérification des acides gras et triglycérides.

Les résultats du chapitre 3 ont démontrés d'abord que la dispersité des nanoparticules de ZOA élaboré par sol-gel dans le réacteur à T-micro-mélangeur dépend de la nature du précurseur de zirconium ainsi que le solvant alcoolique. Le couple ZNP/1-propanol permet une monodispersité des nanoparticules d'oxo-alcoxydes de zirconium (ZOA). Les suivi cinétiques de nucléation-croissance des nanoparticules monodisperses de ZOA ont été investigués pour un taux d'hydrolyse  $H$  compris entre 1,0 et 2,7 et une concentration en précurseur le ZNP  $[Zr]$  comprise entre 0,10 et 0,15 mol.L<sup>-1</sup>. Les nanoparticules sont nucléées dans des conditions de micro-mélange quasi parfaites (nombre de Damköhler  $Da \leq 1$ ) et le suivi de l'évolution de leur taille est réalisé par la diffusion dynamique et statique de la lumière (DLS et SLS). Les nanoparticules primaires appelées nuclei possèdent une taille de  $2R_0=3,6$  nm confirmée par MET. Cette taille est quasiment invariable selon les conditions de synthèse à savoir  $H$  et  $[Zr]$ . Cette étude a permis d'élargir le modèle théorique initialement proposé pour les nanoparticules d'oxo-alcoxydes de titanium (TOA) qui prévoit l'évolution de la taille des particules de ZOA en fonction des conditions de synthèse, à savoir  $H$  et la concentration du précurseur métallique. Cette étude a permis de souligner des similarités et des différences entre les comportements de ZOA et TOA. Une similarité remarquable avec les résultats des suivis cinétiques de nucléation-croissance des nanoparticules de (TOA) a été notée. Plus particulièrement, les deux systèmes dénotent d'une nucléation quasi instantanée ainsi qu'une croissance classique accélérée lors de l'étape de l'induction pour les taux d'hydrolyse  $H > 2,0$  et des colloïdes stables pour  $H \leq 2,0$ . Des ordres réactionnels élevés ( $>1$ ) des espèces oxo-alcoxydes métalliques sont confirmées avec le cas de ZOA, ce qui est aussi consolidé avec le



modèle qui suppose une irréversibilité partielle des réactions simultanées d'hydrolyse-condensation. En revanche, ZOA ne montrent pas des unités stables sub-nucléiques (clusters), ce qui a été observé avec TOA, un aspect qui nécessite une explication théorique de chimie quantique.

Les nanoparticules de ZOA ainsi obtenues sont élaborées sous deux formes : les nanodépôts sur SiO<sub>2</sub> et les poudres. Une troisième forme est les nanoparticules isolées de ZOA sur l'alumine. La troisième forme possède un degré d'agglomération négligeable par rapport aux nanodépôts et aux poudres. Dans le chapitre IV, nous avons démontré que le phénomène de cristallisation pour les deux formes de nanoparticules de ZOA, à savoir les nanoparticules isolées d'une part et les poudres d'autre part, est nettement différent. Les mesures de DRX montrent que la cristallisation des particules isolées de ZrO<sub>2</sub> commence à une température comprise entre 500 et 550°C sachant que les agglomérats des nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> cristallisent à 410°C. De plus, l'apparition de la phase monoclinique qui est thermodynamiquement plus stable pour ZrO<sub>2</sub> solide massif, se déroule à partir de 1100°C pour les nanoparticules alors que sa formation a lieu depuis 500°C sous air pour les nanopoudres de ZrO<sub>2</sub>. La phase monoclinique apparaît pour les nanoparticules dispersées de ZrO<sub>2</sub> quand la taille des cristallites, estimée par la méthode de Scherrer, dépasse une valeur critique qui vaut 6 nm environ.

Les nanodépôts et les poudres de ZOA sont les deux formes proposées pour la formulation du catalyseur acide solide de ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> pour la synthèse de biodiesel par estérification ou transestérification. Ainsi, ces deux formes ont subi une imprégnation humide par l'acide sulfurique. Les deux variétés ont été traitées thermiquement entre 500 et 700°C. Chaque échantillon est caractérisé qualitativement et quantitativement par différentes techniques (BET, MET, DRIFT, DRX, ICP-OES, ...). Ces caractérisations ont confirmé, entre autres, l'efficacité de la méthode de sulfatation ainsi que l'influence de la température de calcination sur la stabilité du complexe ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Les résultats sont regroupés dans le chapitre 4. Les résultats de caractérisation menée sur les poudres nanométriques sulfatées ont permis de ressortir certaines particularités en comparaison avec les poudres micrométriques polydisperses. D'abord, le carbone et le soufre sont plus stables à la surface des poudres nanométriques, d'une taille de 2R=3,6 nm, que les poudres micrométriques polydisperses. Ces deux éléments chimiques sont supposés responsables de la faible porosité des poudres de Zr-S Nano entre 500 et 520°C. L'augmentation de la température de calcination favorise le départ de soufre et de carbone et par conséquent l'augmentation de la surface spécifique des

poudres Zr-S Nano. En parallèle, le carbone et le soufre stabilisent davantage la phase tétragonale au détriment de la phase monoclinique. Le traitement thermique sous air et O<sub>2</sub> a permis de varier indirectement la teneur de carbone à la surface du catalyseur.

Les nanodépôts catalytiques de ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SiO<sub>2</sub> traités à différentes températures ont été testés dans le procédé « Green-Oil » pour la synthèse de biodiesel par estérification d'acide palmitique. Les nanodépôts dénotent d'une performance catalytique importante traduite par des constantes cinétiques  $k$  (min<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>) dont les valeurs dépendent de la température de calcination. Ces catalyseurs sont jugés stables puisqu'ils conservent une réponse catalytique lors du recyclage. Les pertes d'activités lors du recyclage sont dues essentiellement au relargage des sulfates par leur hydrolyse. Les nanodépôts traités à 580°C s'avèrent les plus stables parmi les deux autres lots calcinés à 500 et 700°C. Cette observation s'explique par la stabilité du complexe ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> : à 580°C, ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> est d'une part moins hydraté qu'à 500°C et donc plus résistant à l'hydrolyse. D'autre part, le complexe catalytique possède une densité de groupements catalytiques surfaciques plus importante en comparaison avec celui traité à 700°C, température de décomposition des sulfates. Les nanodépôts possèdent globalement une activité catalytique 50 fois plus importante que celle des poudres nanométriques portées aux mêmes températures de calcination. Ceci ne pourrait pas s'expliquer par le rapport de surface spécifique, mais plutôt par la densité de sites actifs qui est plus accrue au niveau des nanodépôts ainsi qu'une meilleure acidité des complexes ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> au niveau des catalyseurs supportés. Cet avantage explique, entre autres, l'intérêt des catalyseurs supportés en industrie vu leur facilité de recyclage et les solutions qu'elles apportent aux problèmes de perte de charge. Les nanodépôts ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SiO<sub>2</sub> ont été comparés à d'autres formes de catalyseurs, dont WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> : les catalyseurs de zircone sulfatée sont plus performants mais moins résistants aux pertes d'activité par recyclage. Ceci est dû à la différence des structures des deux sites actifs.

Nous avons vérifié que les performances catalytiques de ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SiO<sub>2</sub> sont aussi valables sur des charges dont la composition est proche des charges réelles qu'il soit des huiles végétales non-comestibles ou les déchets gras.

Les aboutissements des tests catalytiques sont encourageants et incitent à améliorer la stabilité du catalyseur. Pour cela, il est recommandé d'étudier en profondeur la structure moléculaire de la phase active à la surface du catalyseur pour mieux comprendre le phénomène de relargage et pouvoir le limiter. Des métaux comme l'étain et le strontium sont susceptibles d'améliorer la stabilité du complexe ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> vis-à-vis du relargage.

*“Perhaps the most valuable thing he taught me (his father) was that there is no contradiction between devotion to work and enjoyment of life and people” Ahmed H. Zewail, Voyage Through Time: Walks of Life to the Nobel Prize*

## Production scientifique

### Publications dans des revues internationales avec comité de lecture

**Nucleation and growth kinetics of zirconium-oxoalkoxy Nanoparticles**, Sana Labidi, Zixian Jia, Mounir Ben Amar, Khay Chhor and Andrei Kanaev\*, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 17 (2015) 2651.

**Nanoparticulate  $ZrO_2/SO_4^{2-}$  Catalyst for Biofuel Production**, Sana Labidi, Mounir Ben Amar, Manef Abderrabba, Jean-Philippe Passarello, Andreï Kanaev, *International Journal of Advanced Applied Physics Research*, 2 (2015) 1-7

*Articles en preparation:*

**Phase transformations of single immobilised  $ZrO_2$  nanoparticles**, S. Labidi, M. Ben Amar, J. P. Passarello, F. Volle, A. Kanaev, pour *Chem. Phys. Lett.*

**Nanoparticulate zirconia-based catalyst for biofuel synthesis**, S. Labidi, M. Ben Amar, J. P. Passarello, A. Kanaev, pour *ACS Catalysis*.

### Proceedings des conférences

**Etude des propriétés catalytiques de  $ZrO_2$  dans la synthèse de biodiesel par estérification des acides gras**, Sana LABIDI, Mounir BEN AMAR, Jean Philippe PASSARELLO, Andrei KANAEV, Oral, COFMER'01 2014, Rabat-Maroc

**Etude des propriétés catalytiques de l'oxyde de zirconium dans la synthèse de biodiesel par estérification des acides gras**, Sana Labidi, Mounir Ben Amar, Jean-Philippe Passarello, Andreï Kanaev, Poster, COFMER'01 2014, Rabat-Maroc

**Analyse élémentaire par ICP-OES, Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy**, Sana LABIDI, Mohamed AMAMRA, Mamadou TRAORE, Khay CHHOR, Mounir BEN AMAR, Andreï KANAEV, Poster, LABEX-SEAM 2014, Paris-France

**Elaboration of pure  $ZrO_2$  nanoparticles in sol-gel reactor for biofuel synthesis**, Sana Labidi, Fabien Vole, Mounir Ben Amar, Jean-Philippe Passarello, Andreï Kanaev, Poster, EMRS 2014 Lille-France

**Etude des propriétés catalytiques de  $ZrO_2$  dans la synthèse de biodiesel par estérification des acides gras**, Sana LABIDI, Mounir BEN AMAR, Jean Philippe PASSARELLO, Andrei KANAEV, Oral, Matériaux 2014, Montpellier –France

**New insights into elaboration of supported and unsupported  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  catalyst for esterification of Free Fatty Acids (FFA)**, Sana LABIDI, Mounir BEN AMAR, Jean-Philippe PASSARELLO, Andreï KANAEV, Poster, ICheap 2015, Milan-Italie

**Modern heterogeneous catalyst for biofuel production: enhancement of conversion yield by the use of loaded  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  as a catalyst for palmitic acid esterification**, Sana LABIDI, Mounir BEN AMAR, Jean Philippe PASSARELLO, Andrei KANAEV, Oral, MMSSD 2014, Sousse-Tunisie

**Elaboration des Nanoparticules Fonctionnelles de  $ZrO_2$  par voie Sol – Gel et leur application pour la synthèse de biodiesel**, Sana LABIDI, Mounir BEN AMAR, Jean Philippe PASSARELLO, Andrei KANAEV, Oral, Sol-Gel 2014, Tours-France

**Role of micromixing in elaboration of nanoparticles**, S. Labidi, M. Ben Amar, K. Chhor, A. Kanaev, Poster, Sol-Gel 2015-Kyoto, Japan, 2015

**Nanoparticulate media for catalysis**, S. Labidi, Z. Jia, M. Ben Amar, K. Chhor, A. Kanaev. ICMAT'15. Suntec, Singapore, 2015

**New insight of biofuel synthesis by using loaded  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  as a catalyst of palmitic acid esterification reaction**, S. Labidi, M. Ben Amar, J.-P. Passarello, A. Kanaev., Poster ISGC 2015, La Rochelle, France, 2015.

## Références Bibliographiques

### A

Adeeva V., De Haan J.W., Jänchen J., Lei G.D., Schünemann V., Van de Ven L.J.M., Sachtler W.M.H., Van Santen R.A., *J. Catal.* **151** (1995) 364.

Andrieux M., *Appl. Surf. Sci.* **263** (2012) 284-290

<sup>(a)</sup>Arata K., *Adv. Catal.* **37** (1990) 165.

<sup>(b)</sup>Arata K., and Hino M., *Appl. Catal.* **59** (1990) 197.

Arata K., *Appl. Catal. A* **146** (1996) 3.

Armendariz H., Sanchez Sierra C., Figueras F., Coq B., Mirodatos C., Lefebvre F., Tichit D., *J. Catal.* **171** (1997) 85.

Armendariz H., Coq B., Tichit D., Dutartre R., Figuéras F., *J of Catal.* **173** (1998) 345-354

Azouani R., Soloviev A., Benmami M., Chhor K., Bocquet J-F., Kanaev A., *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 16243-.

Azouani R., *Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible*, Thèse, Université Paris Nord, 2009.

Azouani R., Tieng S., Chhor K., Bocquet J.F, Eloy P., Gaigneaux E.M., Klementiev K. and Kanaev A.V., *Physical Chem. Chemical Physics* **37** (2010) 11325-11334.

Azouani R., Michau A., Hassouni K., Chhor K., Bocquet J. F., Vignes J. L., Kanaev A., *Chem. Eng. Res. Des.*, **2010** (88) 1123-1130.

### B

Babou F., Sautet P., Bigot B., *Studies in Surf. Sci. And Catal.* **90** (1994) 519-529

Babou F., Coudurier G., Vedrine J.C., *J. Catal.* **152** (1995) 341-349

Bachelet R., *Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt*, Thèse, Université de Limoges, 2006.

Badwal S. P. S., Ciacchi F. T., Zelizko V., Giampietro K., *Ionics* **9** (2003) 315-320

Bajaj A., Lohan P., Jha P. N., Mehrotra R., *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **62** (2010) 9-14.

- Baron Y.S., Ruiz A., Navas G., Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 3889.
- Baron Y. S., Ruiz A., Navas G., Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 3616-2622
- Barringer E.A., Bowen H.K., Langmuir, 1, (1985) 414-420.
- Belleville P., Procédé sol - gel : la chimie douce au service de l'optique, exposé, 2014 ([http://www.solgel.fr/expose\\_solgel\\_ph\\_belleville/procede\\_sol\\_gel.pdf](http://www.solgel.fr/expose_solgel_ph_belleville/procede_sol_gel.pdf))
- Behbahani A., Rowshanzamir S., Esmailifar A., Procedia Eng. 42 (2012) 908-917
- Bekkum H. V., Kouwenhoven H. W., *Progress in the use of zeolites in organic Synthesis*. Stud. Surf. Sci. Catal. In: Cejka J, Bekkum H. V., Corma A., Schath F., editors. *Introduction to zeolite Science and Practice*. third ed., vol. 168. Amsterdam: Elsevier BV; 2007.
- Ben Hamouda L., Ghorbel A., Figueras F., Studies in Surf. Sci. Catal. 130 (2000) 971-976
- Benmami M., *Elaboration d'oxyde de titane nanométrique par voie sol-gel: mise en forme et application en photocatalyse*, Thèse, Université Paris 13, 2006.
- Benmami M., Fezoua A., Chhor K., Gaunand A. and Kanaev A., *Réacteur sol-gel avec micro-mélange rapide : effet de la température sur la croissance des sols d'oxyde de titane effet de la température sur la croissance des sols d'oxyde de titane* in *SFGP 2005*, 2005: Toulouse.
- Béranger G., Zircon - Céramique fonctionnelle, Techniques de l'ingénieur, Référence N3210, 2008.
- Berchmans H. J., Hirata S., Bioresour. Technol. 99 (2008) 1716-1721.
- Berlung K.A., Dosch R.G., eds. *Science of Ceramic Chemical Processing*. 1 ed., ed. L.L. Hench and D.R. Ulrich 1986, Wiley-Interscience.
- Bernard O., Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 4626-4640
- Blanchard J., Barboux-Doeuff S., Maquet J., Sanchez C., New J. of Chem., 19 (1995) 929-941.
- Blanchard J., *Etude de l'hydrolyse-condensation des alcoxydes de titane (IV) : des précurseurs aux oxopolymères*, Thèse de l'université Pierre et Marie Curie, Paris 6, 1997.
- Bihouix P. et De Guillebon B., *Quel futur pour les métaux ? Raréfaction de métaux : un nouveau défi pour la société*, EDP Sciences, 2010, p. 203.
- Boukari H., Lin J.S., Harris M.T., J, Colloid Interface Sci. (2007) 194, 311-318.
- Bousslama M., Amamra M. C., Brinza O., Tieng S., Chhor K., Abderrabba M., Vignes J. L., Kanaev A., Appl. Catal. A: General 402 (2011) 156-161
- Bousslama M., *Elaboration de nouveaux catalyseurs nanostructurés à base de sols de TiO<sub>2</sub> immobilisés dans un matériau monolithique ultraporeux d'alumine*, Thèse, Université Paris Nord, 2012.

Bradley D. C., Mehrotra R.C., Gaur D. P., *Metal Alcoxydes*, Academic Press, Londres, 1978.

Brinker C.J. and Scherer, G.W., *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*; Academic Press Inc, 1990.

Burggraaf A. J., Keizer K., *Synthesis of inorganic membranes*, in : R. R. Bhave (Ed), *Inorganic Membranes, Synthesis, Characterization and Applications*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1991, Chap 2

Brown R. G. W., *Applied Optics* **26** (1987), 4846-4851.

Brown R. G. W., *Applied Optics*, **40** (2001), 4004-4010.

Brito A., Borges M. E., Otero N., *Energy Fuels* 21 (2007) 3280-3283.

## C

Canakci M., Sanli H., *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 35 (2008) 431-441.

Caruso R., De Sanctis O., Frattini A., Steren C., Gil R., *Surf. Coat. Technol.* 122 (1999) 44.

Centi G., Perathoner S., *Eur. J. Inorg. Chem.* 26 (2009) 3851–3878

Chai F., Cao F., Zhai F., Chen Y., Wang X., Su Z., *Adv. Synth. Catal.* 349 (2007) 1057-1065.

Chang C-F., Chang C-Y., Hsu T-L., *Colloids and Surf. A: Physicochem. and Eng. Aspects* 327 (2008) 64-70

Chang C.-F., Chang C.-Y., Hsu T.-L., *Colloids Surf., A* 327 (2008) 64.

Changa C. F., Chang C. Y., Hsub T. L., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 327 (2008) 64–70

Chappell J.S., Procopio L.J. et Birchall J.D., 1990 *J. Mat. Sci. Letters*, **9**, 1329.

Chen F.R., Coudurier G., Joly J.-F., and Vedrine J.C., *J. Catal.* **143** (1993) 616.

Chen S., Yin Y., Wang D., Liu Y., Wang X., *J. Crys. Growth* 282 (2005) 498 - 505

Chen G., Guo C.-Y., Qiao H., Ye M., Qiu X., Yue C., *Catal. Comm.* 41 (2013) 70-747

Chen X. –R., Ju Y. –H., Mou C. –Y., *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 18731-18737.

Cherubini F., Jungmeier G., *Int J Life Cycle Assess.* 15 (2010) 53–66

Chhetri A. B., Tango M. S., Budge S. M., Watts K. C., Islam M. R., *Int. J. Mol. Sci.* 9 (2008) 169-180.

Chokkaram S., Srinivasan R., Milburn D. R., Davis B.H., *J. Colloid Interface Sci.* 165 (1994) 160.



Chouhan A. P. S, Sarma A. K., *Renewable and sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 4378-4399.

Chung K. -H., Chang D. -R., Park B. -G., *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 7438-7443.

Chung K. -H., Park B. -G., *J. Ind. Eng. Chem.* 15 (2009) 388-392.

Clark J. H., *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 791-797.

Clearfield A., *J. Mater. Res.*, 5 (1990) 161.

Corma A., *Chem. Rev.* **95** (1995) 559.

Comelli R.A., Vera C.R., and Parera J.M., *J. Catal.* **151** (1995) 96.

Cot L., Guizard C., Larbot A., *Ind. Ceramic* 83 (1988) 143

Cuiming W., Yonghui W., Tongwen X., Weihua Y., *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 5642.

Cummins H.Z., in *Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy*, Ed. Plenum Press (1974) 285-330

## D

Damyanova S., Grange P., Delmon B., *J. Catal.* 168 (1997) 421.

Daniels F., Alberty R.A., Wiley, New York (1955) 650.

Davar F., Hassankhani A., Loghman-Estarki M. R., *Ceram. Inter.* 39 (2013) 2933-2941

Davar F., Loghman-Estarki M. R., *Ceram. Inter.* 40(2014) 8427-8433

Davis B.H., Keogh R.A., and Srinivasan R., *Catal. Today* **20** (1994) 219.

De la Rosa-Cruz E., Diaz-Torres L. A., Salas P., Castano V. M., Hernandez J. M., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001) L83

Dehnicke K., Weidlein J., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 1041.

Demirci U. B., *Caractère bi-fonctionnel particulier des catalyseurs Pt, Ir, Pd supportés sur zircone sulfatée dans les réactions de reformage d'alcanes*, Thèse, Université de Louis Pasteur de Strasbourg, 2002

Deshmane V. G., Adewuyi Y. G., *Appl. Catal. A : General* 462-463 (2013) 196-206

Deydier P., *Etude de l'oxydation en milieu aqueux à 360°C d'un alliage de zirconium (Zircaloy-4) traité par implantation ionique*, Thèse de doctorat, UCBL, 1988.

Dhadwal H. S., Khan R. R., Suh K., *Applied Optics* **32** (1993) 3901-3904.

Díaz-Parralejo A., Macías-García A., Sánchez-González J., Díaz-Díez M.A., Cuerda-Correa E.M, *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) 2257-2261

Di Serio M., Tesser R., Pengmei L., Santacesaria E., *Energy Fuels* 22 (2008) 207-217  
Doradoa M. P., Cruza F., Palomara J. M., López F. J., *Renew. Energy* 31 (2006) 1231-1237.  
Dossin T. F., Reyniers M.-F., Marin G.B., *Appl. Catal. B* 61 (2006) 35-45.  
Drago R.S., and Kob N., *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 3360.

## E

Ecornier M. A., Wilson K., Lee A. F., *J. Catal.* 215 (2003) 57.  
Ehrhart G., Capoen B., Robbe O., Boy P., Turrell S., Bouazaoui M., *Thin Solid Films* 496 (2006) 227.  
Endalew A. K., Kiros Y., Zanzi R., *biomass and bioenergy* 35 ( 2011 ) 37 87-3809  
Evans W. J., Ansari M. A., Ziller J. W., *Polyhedron* 17 (1998) 869.

## F

Fadda G., Truskinovsky L., Zanzotto G., *Phys. Rev. B* 68 (2003) 134106.  
Falciai R., Piano E., Pontiggia C., *Appl. Optics* **25** (1986) 3983-3984.  
Fan R., Huh Y., Yan Y., Arnold J., Yang P., *Nat. Mater.* 7 (2008) 524-531  
Fillit R., Homerin P., Schafer J., Bruyas H., Thevenot F., *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 3566-3570  
Fogash K.B., Hong Z., Kobe J.M., and Dumesic J.A., *Appl. Catal. A* **172** (1998) 107.  
Fukuda H., Kondo A., Noda H., *J. Biosci. Bioeng.* 92 (2001) 405-416.  
Fürth R., Barth, Leipzig, 7 (1931) 635.  
Furuta S., Matsushashi H., Arata K., *Biomass Bioenergy* 30 (2006) 870-873.

## G

Garin F., Andriamasinoro D., Abdulsamad A., and Sommer J., *J. Catal.* **131** (1991) 199.  
Garvie R.C., Hannink R.H., Pascoe R.T., *Ceramic steel Nature* 258 (1975) 703.  
Garcia C. M., Teixeira S., Marciniuk L. L., Schuchardt U., *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 6608-6613  
Garcia-Martinez J. (ed) *Nanotechnology for the energy challenge*. Wiley-VCH, Weinheim (2010)

Gates B. C., Huber G. W., Marshall C. L., Ross P. N., Siirola J., Wang Y., MRS Bull 33 (2008) 429–435

Gisler T., Rügler H., Egelhaaf, Tschumi J., Schurtenberger P., Rička J., Applied Optics 34 (1995) 3546-3553.

Glauber R.J., Phys. Rev. 131 (1966) 2766-2766

Goering C. E., Schwab A., Daugherty M., Pryde M., Heakin A., Trans. ASAE 25 (1982) 1472-1483.

Gong J., Sensors and Actuators B: Chemical 162 (2012) 34-347

Gorbovyi P., Uklein A., Tieng S., Traore M., Chhor K., Museur L., Kanaev A., Nanoscale 3 (2011) 1807.

Gribb A. A., Banfield J. F., Am Miner. 82 (1997) 717-728

Guczi L., Erdöhelyi A., (eds.), *Catalysis for Alternative Energy Generation*, Springer Science + Business Media New York, 2012

Guiton T.A., Czekaj C.L., Pantano C.G., J. Non-Cryst. Solids 121 (1990) 7.

Guinebretière R., *Elaboration de matériaux céramiques nanostructurés. Analyse microstructurale par diffraction des rayons X*, HDR, Université de Limoges, 2002

Guldhe A., Singh B., Rawat I., Bux F., Chem Eng research and design 92 (2014) 1503–1511

## H

Harris M.T., Byers C.H., J. of Non-Crystalline Solids 103 (1988) 49-64.

Hartel R.W., Berlung K.A., Materials Research Society symposia proceedings 73 (1986) 633.

Haas M. J., McAloon A. J., Yee W. C., Foglia T. A., Bioresour. Technol. 97 (2006) 671-678.

Hattori H., Shima M., Kabashima H., Stud. Surf. Sci. Catal. 130 (2000) 3507-3512.

Hattori H., Appl. Catal. A 222 (2001) 247-259.

Hattori H., J. Jpn. Pet. Inst. 47 (2004) 67-81.

Helwani Z., Othman M. R., Aziz N., Kim J., Fernando W. J. N., Appl. Catal. A 363 (2009) 1-10

Heshmatpour F., Aghakhanpour R. B., Powder Technology 205 (2011) 193-200

Hernandez A., Maya L., Sanchez E.M., J. Sol-Gel Sci. Technol. 42 (2007) 71-78.

Hernandez A., Torres-Martinez L.M., Lopez T., Mater. Lett. 45 (2000) 340–344.  
Hino M., Kobayashi S., Arata K., J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 6439–6441.

Hino M., Arata K., J. Chem. Soc. Chem. Commun. 18 (1980) 851–852.

Hirata T., J. Phys. Chem. Solids 56 (1995) 951.

Holm V.C.F., Bailey G. C., US Pat. 3 032 599, 1962

Holmgren E. M., Yung M. M., Ozkan U. S., J. of Mol. Catal. A: Chemical 270 (2007) 101-111.

Hoye R. L. Z., Musselman K. P., MacManus-Driscoll J. L., APL Mater. 1 (2013) 060701

Hsieh L.-S., Kumar U., Wu J. C. S., Chem. Eng. J. 158 (2010) 250-256.

Huang B. C., Huang Z. T., Ma Z. F., J Mol. Catal. (China) (1999) 13 :383.

Huang W., Yang J., Meng X., Cheng Y., Wang C., Zou B., Khan Z., Wang Z., Cao X., Chem. Eng. J. 168 (2011)1360.

## I

IBM Research Division, Thomas J. Watson Research Center, Yorktown Heights, NY, J. Vac. Sci. Technol. A 6 (6) (1988)

In M., *Chimie des Procédés Sol-Gel Appliquée à la Synthèse de Copolymères Organiques-Inorganiques*, Thèse, Université Paris 6, Paris, 1994.

Ivanov V. K., Baranchikov A. Y., Pranzas K., Tretyakov Y. D., J. of Solid State Chem. 198 (2013) 496-505

Ivanov V. K., Kopitsa G. P., Ivanova O. S., Baranchikov A. Ye., Pranzas K., Grigoriev S. V., J. Phys. Chem. Solids 75 (2014) 296.

## J

Jacobs P. A., New York: Elsevier Scientific 7 (1977)

Jacobson K., Gopinath R., Meher L. C., Dalai A. K., Appl. Catal. B 85 (2008) 86-91.

Jia Z., *Elaboration des matériaux composites nanostructurés Ag,Au/TiO<sub>2</sub> pour la dépollution des effluents gazeux avec une activation par plasma*, Thèse, Université Paris 13, 2014.

Jiang K., Tong D., Tang J., Song R., Hu C., Appl. Catal. A 389 (2010) 46

Jitputti J., Kitiyanan B., Rangsunvigit P., Bunyakiat K., Attanatho L., Jenvanitpanjakul P., Chem. Eng. J. 116 (2006) 61

Jothiramalingam R., Wang M. K., Ind. Eng. Chem. Res. 48 (2009) 6162-6172.

## K

- Kageyama K., Ogino S.-I., Aida T., Tatsumi T., *Macromol.* 31 (1998) 4069-4073.
- Kallala M., *Croissance des polymères inorganiques*, Thèse, Université Paris-Sud centre d'Orsay, 1992.
- Kanougi T., Atoguchi T., and Yao S., *J. Mol. Catal. A* **177** (2002) 289.
- Kansedo J., Lee K. T., *biomass and bioenergy* 40 (2012) 96 - 104
- Kessler V. G., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 51 (2009) 264.
- Kim B. K., Hamaguchi H. O., *Phys. Stat. Sol. (b)* 203 (1997) 557.
- Kim S.Y., Goodwin J.G., and Galloway D., *Catal. Today* **63** (2000) 21.
- Kisi E.H., Howard C.J., *Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation*, Key Eng. Mater. Vols. 153-154, *Zirconia Eng. Ceramics: Old challenges - new ideas*, p 1, Trans. Tech. Publications Inc., 1998.
- Kiss A. A., Omota F., Dimian A. C., Rothenberg G., *Top Catal.* 40 (2006) 141-150.
- Khatim, O., Amamra. M., Chhor, K., Bell, T., Novikov, D., Vrel, D., Kanaev, A., *Chem. Phys. Lett.* 558 (2013) 53-56
- Korotcenkov G., Han S. D., Stetter J. R., *Chem. Rev.* 109 (2009) 1402-1433
- Kozhevnikov I. V., Kloetstra K. R., Sinnema A., Zandbergen H. W., Van Bekkum H., *J. Mol. Catal. A Chem.* 114 (1996) 287-298.
- Kozhevnikov I. V., *Appl. Catal. A* 256 (2003) 3-18.
- Kou Y., Su G. Q., Zhang W. Z., Yin Y. Q., *J. Catal.* (1996) 162, 361
- Kulkarni M. G., Gopinath R., Meher L. C., Dalai A. K., *Green Chem.* 8 (2006) 1056-1062
- Kustov L.M., Kazansky V.B., Figueras F., and Tichit D., *J. Catal.* **150** (1994) 143.
- Kuznetsov A. I., Kameneva O., Bityurin N., Rozes L., Sanchez C., Kanaev A., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 1248.

## L

- Laizet J.B., Sjøiland A.K., Leglise J., Duchet J.D., *Topics Catal.* **10** (2000) 89.
- LaMer V. K., Dinegar R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1950,72, 4847.

- Lam L. K., Lee K. T., Mohamed A. R., *Appl. Catal. B* 93 (2009) 134-139.
- Landau L.D., Levich B.G., *Acta. Physiochem. U.R.S.S.* 17 (1942) 42 - 54.
- Laosiripojana N., Kiatkittipong W., Sutthisripok W., Assabumrungrat S., *Bioresource Technology* 101 (2010) 8416–8423
- Lee D.-W., Park Y.-M., Lee K.-Y., *Catal. Surv. Asia* 13 (2009) 63-77
- Lee D.W., Lee K. Y., *Catal. Surv. Asia* 18 (2014) 55-74
- Leung D. Y. C., Koo B. C. P., Guo Y., *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 250-256.
- Li B., Gonzalez R.D., *Appl. Catal. A* **165** (1997) 291.
- Li B., Gonzalez R. D., *Catal. Today* 46 (1998) 55-67
- Li H., Liang K., Mei L., Gu S., *Mater. Sci. Eng. A* 341 (2003) 87-90
- Li Y., Zhang X.-D., Sun L., Zhang J., Xu H.-P., *Appl. Energy* 87 (2010) 156
- Li Y., Somorjai G. A., *Nano. Lett.* 10 (2010) 2289–2295
- Lifshitz E.M., Pitaevskii L.P., *Fizicheskaya Kinetika, Moskva: Nauka, 1979*, Traduit en anglais : *Physical Kinetics* (Oxford, New York: Pergamon Press, 1981).
- Lide D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc, 2009, 90e éd., Relié, 2804 p. (ISBN 978-1-420-09084-0)
- Liu J., Cao G., Yang Z., Wang D., Dubois D., Zhou X., Graff G. L., Pederson L.R., Zhang J. G., *Chem. Sus. Chem.* 1 (2008) 676-697
- Liu W-C., Wu D., Li A-D., Ling H-Q., Tang Y-F., Ming N-B., *Appl. Surf. Sci.* 191 (2002) 181-187
- Livage, J., Henry M. and Sanchez C., *Progress in Solid State Chem.* 18 (1988) 259-341.
- Lotero E., Liu Y., Lopez D. E., Suwannakarn K., Bruce D. A., Goodwin Jr. J. G., *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 5353-5363.
- López A. E., Goodwin Jr. J. G., Bruce D. A., *J. Catal.* 245 (2007) 381-391.
- López D.E., Godwin JG. Jr., Bruce D. A., Furuta S., *Appl. Catal. A* 76 (2008) 339
- Lucio-Ortiz C.J., De la Rosa J.R., Hernandez-Ramirez A., Lopez-Cuellar E.M., Beltran-Perez G., Del Carmen Miranda Guardiola R., Pedroza-Solis C.D., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 371 (2010) 81–90.
- Lu H., Liu Y., Zhou H., Yang Y., Chen M., Liang B., *Comput. Chem. Eng.* 33 (2009) 1091-1096.

## M

Marchetti J. M., Miguel V. U., Errazu A. F., *Renew. Sust. Energy. Rev.* 11 (2007) 1300-1311.

Mazerolles L., Michel D., Di Costanzo T., Vignes J. L., Huang Z., Jiang D., *Ceramic Eng. Sci. Proceed.* 24 (2008) 105–110.

Mazzoni A. D., Conconi M. S., *Ceram. Inter.* 30 (2004) 23-29

Mbaraka K. I., Daniela R. R., Lin V. S. –Y., Shanks B. H., *J. Catal.* 219 (2003) 329-336.

Meyerhofer D., *J. Appl. Phys.*, 49 (1978) 3993 - 3997.

Mistry B. D., *A Handbook of Spectroscopic Data CHEMISTRY*, Oxford book compagny, ISBN: 978-81-89473-86-0

Mo X., Lotero E., Lu C., Liu Y., Goodwin Jr. J. G., *Catal. Lett.* 123 (2008) 1-6.

<sup>(a)</sup>Morterra C., Cerrato G., Emanuel C., and Bolis V., *J. Catal.* **142** (1993) 349.

<sup>(b)</sup>Morterra C., Cerrato G., Bolis V., *Catal. Today* **17** (1993) 505.

Morterra C., Cerrato G., Pinna F., Signoretto M., Strukul G., *J. Catal.* **149** (1994) 181.

Morterra C., Cerrato G., Pinna F., and Signoretto M., *J. Catal.* **157** (1995) 104-109

Morterra C., Cerrato G., Bolis V., Di Ciero S., and Signoretto M., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93** (1997) 1179.

## N

Naito S., Tanimoto M., Soma M., Udagawa Y., in *New Frontiers in Catalysis. Proc. 10<sup>ème</sup> Int. Cong. Catal.*, ed. Guzzi L., Solymosi S., Tétényi P., Elsevier, Budapest, Amsterdam (1993) 2043)

Nascimento P., Akrapoulou C, Oszagyan M., Coudurier G., Travers C., Joly J.F., Vedrine J.C., in : *Proc. 10th Int. Congr. on Catalysis*, Budapest, 1992 (eds. Guzzi L. *et al* , Elsevier) p.1185.

Nikonova, O. A., Nedelec J. M., Kessler V. G., Seisenbaeva G. A., *Langmuir*, 27 (2011) 11622.

Navrotsky, A., *Geochem. Trans.*, 4 (2003) 34–37.

## O

Oh J., Yang S., Kim C., Choi I., Kim J. H., *Appl. Catal. A : General* 455 (2013) 164-171

Ohtaka O., Yamanaka T., Yagi T., *Phys. Rev. B* 49 (1994) 9295.

<sup>(a)</sup>Olah G.A., Halpern Y., Shen J., Mo Y.K., *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 4960.

<sup>(b)</sup>Olah G.A., Shen J., Schlosberg R.H., *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 4957.

Omota F., Dimian A. C., Bliet A., *Chem. Eng. Sci* 53 (2003) 3175

## P

Panpranot J., Taochaiyaphum N., Praserttham P., *Mater. Chem. Phys.* 94 (2005) 207-2012

Parera J.M., *Catal. Today* **15** (1992) 481.

Pârvulescu V., Coman S., Pârvulescu V.I., Grange P., Poncelet G., *J. Catal.* **180** (1998) 66.

Park Y. M., Lee D., Kim D. K., Lee J., Lee K. Y., *Catal Today* 131 (2008) 238-243

Patel A., Brahmkhatri V., Singh N., *Renewable Energy* 51 (2013) 227 – 233.

Paussa L., Rosero Navarro N. C., Bravin D., Andreatta F., Lanzutti A., Aparicio M., Durán A., Fedrizzi L., *Progress in Organic Coat.* 74 (2012) 311-319

Pecora R., *J. Chem. Phys.* 40 (1964) 1604-1614

Peter D., Ertel T. S., Bertagnolli H., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 91 (1994) 91.

Piconi C., Maccauro G., *Biomaterials* 20 (1999) 1

Pierre A. C., *Introduction to Sol-Gel Processing*, Kluwer Int. Ser. in Sol-Gel Processing: Technol. and Appl., Kluwer, 1998.

Piticescu R., Monty C., Millers D., *Sensors and Actuators B: Chem.* 109 1 (2005) 102-106

Platero E. E., Mentrui M. P., *Catal. Lett.* 30 (1995) 31.

## R

Rahayu S. S., Mindaryani A., *Proc. World Cong. Eng. Comput. Sci.* 1 (2009) 134-138.

Ramu S., Lingaiah N., Devi P., Prasad R. B. N., Suryanarayana I., Sai Prasad P. S., *Appl. Catal. A: General* 276 (2004) 163–168

Ranganathan S. V., Narasimhan S. L., Muthukumar K., *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 3975-3981.

Rao C. N. R., *Can. J. Chem.*, 39 (1961) 498-500

Ravichandran K. S., An K., Dutton R. E., Semiatin S. L., *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 673-682



Rescoll centre technologique, Dossier technique le proceed sol-gel, 2009 (<http://rescoll.fr/blog/le-procede-sol-gel/>)

Reyes-Coronado D., Rodríguez-Gattorno G., Espinosa-Pesqueira M. E., Cab C., De Coss R., Oskam G., *Nanotechnology* 19 (2008)1-10.

Rička J., *Applied Optics* **32** (1993) 2860-2875.

Rivallin M., *Evolution de sols nanométriques d'oxyde de titane durant l'induction d'une précipitation de type sol-gel en réacteur à mélangeur rapide : Mesures granulométriques in-situ et modélisation*, Thèse, L'école des Mines de Paris, 2003.

Rivallin M., Benmami M., Gaunand A., Kanaev A., *Chem. Phys. Lett.* 2004, 398, 157.

Rivallin M., Benmami M., Kanaev A., Gaunand A., *Chem. Eng. Research and Design* 83 (2005) 67-74.

Rolison D. R., Long J. W., Lytle J. C., Fischer A. E., Rhodes C. P., McEvoy T. M., Bourg M. E., Lubers A. M., *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 226–252

Rozes L., Steunou N., Fornasieri G., Sanchez C., *Monatsh. Chem.* 137 (2006) 501.

Rudzinski W. *A new approach to adsorption-desorption kinetics on energetically heterogeneous flat solid surfaces*. *Stud Surf Sci Catal.* In: Rudzinski W, Steele WA, Zgrablich G, editors. *Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces*, vol. 104. Amsterdam: Elsevier Science BV; 1997.

## S

Sakka S. et Kamiya K., *J. Non-cryst. Solids* **48** (1982) 31.

Sallard S., *Etudes électrochimiques de cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels*, Thèse, Ecole normale supérieure de Cachan, 2004.

Sanchez C., In M., *J. Non-Cryst. Solids.* 147 (1992) 1.

Sasaki T., Mori Y., Kawamura F., Yoshimura M., Kitaoka Y., *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 1288-1297.

Saravanan K., Tyag B., Bajaj H. C., *J. of Sol Gel Sci. And Tech.* 62 (2012) 13-17

Saravanan K., Tyagi B., Shukla R. S., Bajaj H. C., *Fuel* xxx (2015) xxx–xxx, *article in press*

Sasidharan M., Kumar R., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 210 (2004) 93-98.

Sathiyarayanan R., Alimohammadi M., Zhou Y., Fichthorn K. A., *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 18983.

Sbuarao E. C., Maiti H. S., *Solid State Ionics* 11 (1984) 317-338

Schaefer D. W., Wilcoxon J.P., Keefer K.D., Bunker B.C., et al. *Origin of porosity in synthetic materials. in Proceedings* , Physics and chemistry of porous media II. 1987. American Inst. of Physics.

Schlögl R., Chem. Sus. Chem. 3 (2010) 209–222

Seisenbaeva G. A., Kessler V. G., Pazik R., Streck W., Dalton Trans. (2008) 3412.

Seisenbaeva G. A., Kessler V. G., Nanoscale 6 (2014) 6229

Semmer V., Batamack P., Domérier-Morin C., Vincent R., Fraissard J., *J. Catal.* **161** (1996) 186.

Shamshuddin S. Z. M., Nagaraju N., *J. Mol. Catal. A Chem.* 273 (2007) 55-63.

Shane M., Mecartney M. L., *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 1537

Shi, G., Yu F., Wang Y., Pan D., Wang H., Li R., *Renew. Energy* 92 (2016) 22.

Shu Q., Yang B., Yuan H., Qing S., Zhu G., *Catal. Commun.* 8 (2007) 2159-2165.

Silva M. C., Troliard G., Masson O., Guinebretiere R., Dauger A., Lecomte A., Frit B., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 8 (1997) 419.

Sohn J. R., Kim H. W., *J. of Mol. Catal.* 52 (1989) 361-374

Soloviev A., *Procédé Sol-Gel : étude par diffusion de la lumière de la cinétique de croissance des particules pendant l'hydrolyse-condensation de l'isopropoxyde de titane (IV)*, Thèse, Université Paris 13, 2000.

Soloviev A., Jensen H., Sogaard E. G., Kanaev A. V., *J. Mater. Sci.*, 38 (2003) 3315.

Sohn, J. R.; Park, W. C. *Bull. Korean Chem. Soc.* 20 (1999) 1261.

Sohn, J. R.; Park, W. C. *Bull. Korean Chem. Soc.* 21 (2000) 1063.

Soo M. T., Prastomo N., Matsuda A., Kawamura G., Muto H., Noor A. F. M., Lockman Z., Cheong K. Y., *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 5250-5258.

Soo M. T., Kawamura G., Muto H., Matsuda A., Lockman Z., Cheong K. Y., *Ceramics International* 39 (2013) S437–S440

Song X., and Sayari A., *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **38** (1996) 329.

Spielbauer D., Mekhemer G. A. H., Knözinger H., *Catal. Lett.* 40 (1996) 71.

Spijksma G. I., Seisenbaeva G. A., Fischer A., Bouwmeester H. J. M., Blank D. H. A., Kessler V. G., *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 51 (2009) 10.

Spijksma G. I., Seisenbaeva G. A., Bouwmeester H. J. M., Blank D. H. A., Kessler V. G., *Polyhedron* 53 (2013) 150.

Spivey J. J., *Catal. Today* 100 (2005) 171-180

Stöber W., Fink A. et Bohn E., *J. Colloid Interface Sci.* 26 (1986) 62-69.

Stoia M., *J. of Crystal Growth* 381 (2013) 93-99

Srinivasan R., Taulbee D., and Davis B.H., *Catal. Lett.* 9 (1991) 1.

Su D. S., Schlögl R., *Chem. Sus. Chem.* 3 (2010) 136–168

Sunita G., Devassy B. M., Vinu A., Sawant D. P., Balasubramanian V. V., Halligudi S. B., *Catalysis Communications* 9 (2008) 696–702

Suwannakarn K., Lotero E., Goodwin Jr J. G., *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 7050-7056

## T

Tai C. Y., Lee M-H., Wu Y-C., *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 2389-2398

Tamar Y., Mandler D., *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 5118-5127

Tanaka T., Shishido T., Hattori H., Ebitani K., and Yoshida S., *Physica B* 208-209 (1995) 649.

Tanabe K., in : *Catalysis, Science and Technology*, Eds. Anderdon J.R. and Boudart M., Springer-Verlag, Berlin, vol.2, 1981

Tanabe K., Yamaguchi T., Akiyama K., Mitch A., Iwabuchi K., Isogai K., in : *Proc. 8th Int. Congr. on Catalysis*, Berlin, 1984, (Dechema, Frankfurt am Main, 1984) vol.2, p.601.

Thitium S., Thanabodeekij N., Jamieson A.M., Wongkasemjit S., *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 417.

Tieng S., *Elaboration de Fe(III)-TiO<sub>2</sub> par dopage dynamique dans un réacteur de micro-mélange rapide. Application à la photocatalyse*, Thèse, Université Paris 13, 2012.

Timofeeva M. N., *Appl. Catal. A* 256 (2003) 19-35.

## U

Umansky B., Engelhardt J., and Hall W.K., *J. Catal.* 127 (1991) 128.

Urlacher C., Marco De Lucas C., Mugnier J., *Synthetic Metals* 90 (1997) 199-204

## V

Van De Hulst H.C., Wiley NY., 1957.

Viazzi C., Bonino J. P., Ansart F., Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 3889-3893

Vignes J. L., Michel D., Mazerolles L., Frappart C., Di Costanzo T., Beauvy M., Brevet no. FR2847569 (28-05-2004), CNRS-CEA, France.

Vignes J. L., Frappart C., Di Costanzo T., Rouchaud J. C., Mazerolles L., Michel D., J. Mater. Sci. 43 (2008) 1234–1240.

## W

Wang F., Richards V. N., Shields S. P., Buhro W. E., Chem. Mater. 26 (2014) 5.

Wang J. A., Valenzuela M. A., Salmones J., Vazquez A., Garcia-Ruiz A., Bokhimi X., Catal. Today 68 (2001) 21-30

Wang Y. Q., Sayre G., Surf. Coat. Technol. 203 (2009) 2186-2192

Ward D.A., and Ko E.I., *J. Catal.* **157** (1995) 321.

White R.L., Sikabwe E.C., Coelho M.A., and Resasco D.E., *J. Catal.* **157** (1995) 755.

Wilson K., Clark J. H., Pure Appl. Chem. 72 (2000) 1313-1319.

Wright J.D., Sommerdijk N.A.J.M, Sol-Gel Mat. Chem. and Appl., Taylor and Francis, London, 2001.

Wu J. C.-S., Cheng L-C., J. of Membrane Sci. 167 (2000) 253-261

## X

Xia Q. H., Hidajat K., Kawi S., J. Catal. 205 (2002) 318-331.

## Y

Yadav G. D., Murkute A. D., J. of Catal. 224 (2004) 218-223

Yan S., Salley S. O., Simon N. K. Y., Appl. Catal. A 353 (2009) 203-212.

Yan S, Kim M, Salley SO, Wilson J, Simon Ng K., *Reaction kinetics of soybean oil transesterification at high temperature*, presented at the AIChE 2008 Annual Meeting in Philadelphia Pennsylvania, November 2008.

- Yamaguchi T., *Catal. Today* 20 (1994) 199
- Yamaguchi T., Tanabe K., and Kung Y.C., *Mater. Chem. Phys.* **16** (1986) 67.
- Yamaguchi T., *Appl. Catal.* 61 (1990) 1-25
- Yazawa T., Tanaka H., Nakamichi H., Yokoyama T., *J. Membr. Sci.* 60 (1991) 307
- Yi G. and Sayer M., *Ceram. Bull.* 70 (1991) 1173.
- Yoshimura M., *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 1299.
- Yu G. X., Zhou X. L., Li C. L., Chen L. F., Wang J. A., *Catal Today* 148 (2009) 169
- Z**
- Zhang Y., Dub M. A., McLean D. D., Kates M., *Bioresour. Technol.* 90 (2003) 229-240.
- Zhang Z. C., Dery M., Zhang S., Steichen D., *J. Surfactants Deterg.* 7 (2004) 211-215.
- Zhang Z., Liu J., Wang F., Kong J., Wang X., *Ceramics International* 37 (2011) 2549–2553.
- Zhang H., Banfield J., *J. phys. Chem B.* 104 (2000) 3481-3487.
- Zhao E., Isaev Yu., Sklyarov A., and Fripiat J.J., *Catal. Lett.* **60** (1999) 173.
- Zhonghong L. Nongxue Q., Gongming Y., *J. Membr. Sci.* 326 (2009) 533.
- Zhou W., Ross-Medgaarden E. I., Knowles W. V., Wong M. S., Wachs I. E., Kiely C. J., *Nature Chemistry* 1 (2009) 722-728
- Zhu G., Jiang Q., Qi H., Xu N., *Chinese J. of Chem. Eng.* 23 (2015) 31–41
- Zinoviev S., Müller-Langer F., Das P., Bertero N., Fornasiero P., Kaltschmitt M., Centi G., Miertus S., *Chem. Sus. Chem.* 3 (2010) 1106–1133
- Zyuzin D. A., Moroz E. M., Ivanova A. S., Shmakov A. N., *Crystallogr. Rep.* 48 (2003) 413.
- Zyuzin D. A., Moroz E. M., Ivanova A. S., Shmakov A. N., Kustova G. N., *Kinet. Catal.* 45 (2004) 739.

# **Annexes**

## Annexe I

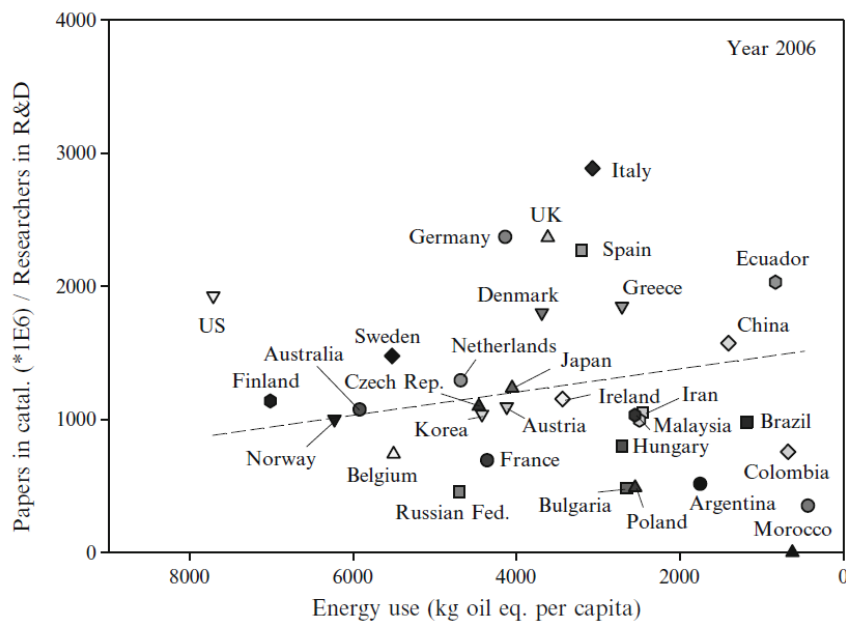
**Table 1.2** Life-cycle GHG emission reduction for different time horizons. Adapted from [42]

Fuel pathway	30 years (%)	100 years (%)
Corn ethanol		
– Natural gas dry mill	+5	–16
– Optimized natural gas dry mill <sup>a</sup>	–18	–39
– Coal dry mill	+34	+13
– Biomass dry mill	–18	–39
– Biomass dry mill with combined heat and power	–26	–47
Sugarcane ethanol		
	–26	–44
Switchgrass ethanol		
	–124	–128
Corn stover ethanol		
	–116	–115
Soy-based biodiesel		
	+4	–22
Waste grease biodiesel		
	–80	–80

<sup>a</sup>Plants produce wet distillers grain coproduct and include the following technologies: combined heat and power (CHP), fractionation, membrane separation, and raw starch hydrolysis

**Table 1.3** Summary of biofuel generations

First generation	Second generation	Third generation	Fourth generation
Biofuels produced from food crop	Biofuels produced from non-food crop	Genetically modified carbon-neutral crop	Genetically modified carbon-negative crops



Relationship (year 2006) between energy use per capita in different countries and number of papers (<sub>10%</sub>) containing the term catalysis as entered (SciFinder) normalized by the number of researchers in R&D in that country

**Annexe II : les angles de diffraction des phases  
tétraogonale et monoclinique de  $ZrO_2$  reportés par  
les fiches JCPDS**

ZrO <sub>2</sub> Monoclinique					
numéro	h	k	l	multiplicité	2 theta
1	1	0	0	2	20,0481723
2	0	1	1	4	27,7334134
3	1	1	0	4	28,1682358
4	1	1	1	4	32,4486512
5	-1	1	1	4	36,3722024
6	0	0	2	2	39,4799331
7	0	2	0	2	39,7678794
8	2	0	0	2	40,7452656
9	1	0	2	2	41,4145529
10	0	1	2	4	44,4380502
11	0	2	1	4	44,6344218
12	1	2	0	4	44,923766
13	2	1	0	4	45,5906854
14	1	1	2	4	46,2031384
15	2	1	1	4	47,0443268
16	-1	0	2	2	47,7349663
17	1	2	1	4	47,905582
18	-1	2	1	4	50,8270556
19	-1	1	2	4	52,068308
20	2	0	2	2	52,6380384
21	-2	1	1	4	52,8394684
22	2	1	2	4	56,7009567
23	0	2	2	4	57,2830281
24	2	2	0	4	58,2468162
25	1	2	2	4	58,7625941
26	2	2	1	4	59,4750157
27	3	0	0	2	62,958061
28	-2	0	2	2	63,1225193
29	-1	2	2	4	63,8193207
30	-2	2	1	4	64,498675
31	0	1	3	4	64,6074917
32	1	1	3	4	64,7696646
33	0	3	1	4	65,0133613
34	1	3	0	4	65,238008
35	3	1	1	4	66,5591879
36	3	1	0	4	66,6215215
37	-2	1	2	4	66,7811219



---

38	1	3	1	4	67,5946226
39	2	2	2	4	67,9453648
40	3	0	2	2	69,9668981
41	-1	3	1	4	69,9728055
42	-1	1	3	4	71,9296085
43	2	1	3	4	72,391636
44	3	1	2	4	73,4576757
45	-3	1	1	4	73,6366111
46	0	2	3	4	75,2087144
47	1	2	3	4	75,3602902
48	0	3	2	4	75,445998
49	2	3	0	4	76,2866806
50	1	3	2	4	76,7389479
51	3	2	1	4	77,0392685
52	3	2	0	4	77,0979598
53	-2	2	2	4	77,2482973
54	2	3	1	4	77,3663212
55	-1	3	2	4	81,2568002
56	-2	3	1	4	81,874908
57	-1	2	3	4	82,1449811
58	2	2	3	4	82,5887259
59	3	2	2	4	83,6152032
60	-3	0	2	2	83,6606582
61	-3	2	1	4	83,7878539
62	1	0	4	2	84,0203031
63	0	0	4	2	84,98657
64	2	3	2	4	85,0495971
65	0	4	0	2	85,7235405
66	-2	1	3	4	85,9651725
67	3	1	3	4	86,6997011
68	-3	1	2	4	86,9861503
69	1	1	4	4	87,3441571
70	4	0	0	2	88,2536017
71	0	1	4	4	88,3066741
72	0	4	1	4	88,9955051
73	1	4	0	4	89,1993372
74	2	0	4	2	90,0130463
75	4	1	1	4	90,4022117
76	1	4	1	4	91,3591208

77	4	1	0	4	91,5680234
78	0	3	3	4	91,9426118
79	1	3	3	4	92,0893065
80	4	0	2	2	92,4594818
81	-1	0	4	2	92,8997218
82	2	1	4	4	93,3288744
83	-1	4	1	4	93,5781516
84	3	3	1	4	93,7219141
85	3	3	0	4	93,7792397
86	-2	3	2	4	93,9261576
87	4	1	2	4	95,7824935
88	-2	2	3	4	95,9209059
89	-1	1	4	4	96,2246773
90	3	2	3	4	96,6583692
91	-3	2	2	4	96,9464113
92	1	2	4	4	97,3067639
93	0	2	4	4	98,2775518
94	-1	3	3	4	98,7735895
95	0	4	2	4	98,8346663
96	2	3	3	4	99,2188799
97	-4	1	1	4	99,3104608
98	2	4	0	4	99,660632
99	1	4	2	4	100,107053
100	3	3	2	4	100,252818
101	4	2	1	4	100,401108
102	-3	3	1	4	100,42726
103	2	4	1	4	100,728724
104	4	2	0	4	101,588544
105	3	0	4	2	103,051218
106	2	2	4	4	103,390432
107	-1	4	2	4	104,647408
108	-2	4	1	4	105,280293
109	4	2	2	4	105,918553
110	-1	2	4	4	106,376373
111	3	1	4	4	106,478852
112	-3	1	3	4	106,896878
113	4	1	3	4	107,972537
114	-2	0	4	2	108,044525
115	2	4	2	4	108,577233
116	-4	2	1	4	109,590922
117	-4	0	2	2	110,636699
118	-2	1	4	4	111,567396
119	-2	3	3	4	113,100968
120	3	3	3	4	113,900293
121	-3	3	2	4	114,213513

122	-4	1	2	4	114,222461
123	1	3	4	4	114,606181
124	0	3	4	4	115,668631
125	0	4	3	4	116,025718
126	1	4	3	4	116,188979
127	1	1	5	4	116,593742
128	3	2	4	4	117,20527
129	-3	2	3	4	117,656414
130	4	3	1	4	118,017119
131	3	4	1	4	118,020668
132	3	4	0	4	118,085486
133	-2	4	2	4	118,251766
134	4	2	3	4	118,8213
135	0	1	5	4	118,933472
136	4	3	0	4	119,34579
137	0	5	1	4	120,200274
138	1	5	0	4	120,436371
139	5	0	0	2	120,989551
140	2	3	4	4	121,384763
141	2	1	5	4	122,189396
142	5	1	1	4	122,210529
143	-2	2	4	4	122,759486
144	1	5	1	4	122,975054
145	5	0	2	2	123,338154
146	-1	4	3	4	123,876619
147	4	3	2	4	124,29596
148	2	4	3	4	124,408021
149	-1	3	4	4	124,82997
150	4	0	4	2	124,932207
151	5	1	0	4	124,940201
152	3	4	2	4	125,652516
153	-1	5	1	4	125,659347
154	-4	2	2	4	125,718182
155	-3	4	1	4	125,86399
156	5	1	2	4	127,403092
157	1	2	5	4	128,402336
158	-4	3	1	4	128,64546
159	4	1	4	4	129,083053
160	-1	1	5	4	129,875131
161	0	2	5	4	131,095195
162	0	5	2	4	132,387293
163	2	5	0	4	133,500981
164	-3	0	4	2	133,639164
165	1	5	2	4	134,110376
166	2	2	5	4	134,929644

167	5	2	1	4	134,954909
168	2	5	1	4	134,968193
169	-5	1	1	4	136,592685
170	3	1	5	4	137,643615
171	5	2	0	4	138,265673
172	3	3	4	4	138,277502
173	-3	1	4	4	138,413441
174	-3	3	3	4	138,88276
175	4	3	3	4	140,468665
176	-4	1	3	4	140,610827
177	-1	5	2	4	140,662446
178	5	2	2	4	141,346448

ZrO <sub>2</sub> Téragonale					
numéro	h	k	l	multiplicité	2 theta
1	1	0	0	2	20,3319902
2	1	1	0	4	28,375045
3	1	1	1	8	35,1376766
4	0	2	0	2	39,7678794
5	0	0	2	2	41,2653507
6	2	0	0	2	41,3419824
7	0	2	1	4	45,0444467
8	1	2	0	4	45,062313
9	2	1	0	4	46,1366408
10	1	0	2	4	46,4206729
11	1	2	1	8	49,8903
12	1	1	2	8	50,8377359
13	2	1	1	8	50,8866453
14	0	2	2	4	58,6472618
15	2	2	0	4	58,7064725
16	2	0	2	4	59,8382101
17	1	2	2	8	62,7418437
18	2	2	1	8	62,78451
19	2	1	2	8	63,6019931
20	3	0	0	2	63,943596
21	1	3	0	4	65,3458353
22	3	1	0	4	67,5785607
23	1	3	1	8	69,2031273
24	1	1	3	8	71,2706788
25	3	1	1	8	71,377463
26	2	2	2	8	74,2711168
27	2	3	0	4	76,6896576
28	0	2	3	4	77,8844283
29	3	2	0	4	78,0008023
30	3	0	2	4	78,9935869
31	1	3	2	8	80,2817533
32	2	3	1	8	80,3202389
33	1	2	3	8	81,5133262

---

34	3	2	1	8	81,615594
35	2	1	3	8	82,2886245
36	3	1	2	8	82,3524227
37	0	4	0	2	85,7235405
38	0	4	1	4	89,2846551
39	1	4	0	4	89,2973012
40	0	0	4	2	89,6188361
41	4	0	0	2	89,8211616
42	2	3	2	8	91,0377676
43	2	2	3	8	92,2543327
44	3	2	2	8	92,317609
45	1	4	1	8	92,8556646
46	4	1	0	4	93,1366841
47	1	0	4	4	93,1902961
48	3	3	0	4	94,663247
49	1	1	4	8	96,5166443
50	4	1	1	8	96,7075922
51	1	3	3	8	98,1414725
52	3	3	1	8	98,243677
53	0	4	2	4	100,006963
54	2	4	0	4	100,058329
55	3	1	3	8	100,214957
56	0	2	4	4	102,985545
57	4	2	0	4	103,193265
58	1	4	2	8	103,654867
59	2	4	1	8	103,69391
60	2	0	4	4	104,038106
61	4	0	2	4	104,194573
62	1	2	4	8	106,679042
63	4	2	1	8	106,877154
64	2	1	4	8	107,482026
65	4	1	2	8	107,641186
66	2	3	3	8	109,179732
67	3	3	2	8	109,246687
68	3	2	3	8	110,539924
69	2	4	2	8	115,023347

70	2	2	4	8	118,289374
71	4	2	2	8	118,461837
72	0	4	3	4	118,959348
73	3	4	0	4	119,0895
74	1	5	0	4	120,55005
75	4	3	0	4	121,16026
76	1	4	3	8	123,126808
77	3	4	1	8	123,247686
78	3	0	4	4	123,648179
79	5	0	0	2	123,891568
80	1	5	1	8	124,776383
81	1	3	4	8	125,184226
82	4	3	1	8	125,416637
83	3	1	4	8	127,729271
84	4	1	3	8	127,841273
85	5	1	0	4	127,985526
86	3	3	3	8	129,796081
87	1	1	5	8	132,240944
88	5	1	1	8	132,652222
89	2	5	0	4	134,043602
90	2	4	3	8	137,172917
91	3	4	2	8	137,266006
92	1	5	2	8	139,167798
93	2	5	1	8	139,225852
94	2	3	4	8	139,740212

## Annexe III : Spécifications du support de dépôt d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour l'élaboration de matériaux nanostructurés à base de ZOA

Sasol Aluminas  
Key Property: High Purity



	<b>High Purity</b>	
SiO <sub>2</sub>		<i>typical</i> 120 ppm
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		100 ppm
CaO		50 ppm
MgO		50 ppm
Na <sub>2</sub> O		20 ppm
K <sub>2</sub> O		20 ppm
Heavy Metals (total)		100 ppm

© 2009 – Inorganics Division – Spheres & Extrudate Presentation from www.sasolalumina.com - Dec. 2009

2

Extrudates  
Standard Products



	Unit	Extrudates	Extrudates	Hollow Extrudates
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[%]	min. 95	min. 96	min. 97
Outer Diameter	[mm]	1.5	1.8	4.5
Inner Diameter	[mm]	-	-	1.5
Length	[mm]	2 - 7	2 - 7	6-11
Crush Strength	[N]	min. 70	min. 35	min. 25
Loose Bulk Density	[g/l]	500-800	350-600	400-500
Surface Area	[m <sup>2</sup> /g]	140 - 170	220-270	180-210
Pore Volume	[ml/g]	min. 0.4	min. 0.9	min. 0.7

© 2009 – Inorganics Division – Spheres & Extrudate Presentation from www.sasolalumina.com - Dec. 2009

5



## Annexe IV

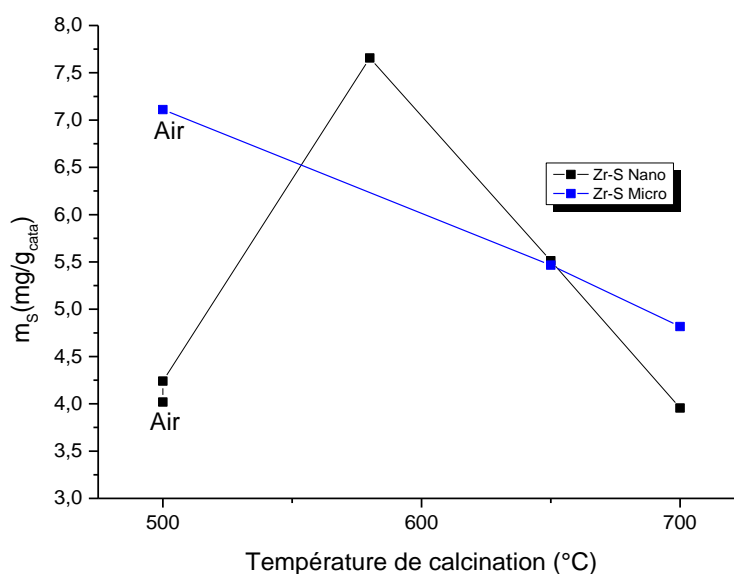
### Relargage des sulfates au niveau des poudres Zr-S Nano et Zr-S Micro-comparaison avec les nanodépôts

La composition élémentaire du milieu réactionnel d'estérification en S et Zr a été déterminée par ICP-OES. Cette analyse est menée pour tous les milieux réactionnels assistés par les poudres Zr-S Nano et Zr-S Micro traitées à différentes températures. Les résultats sont regroupés dans le tableau 1. et présentées sur la figure 1.

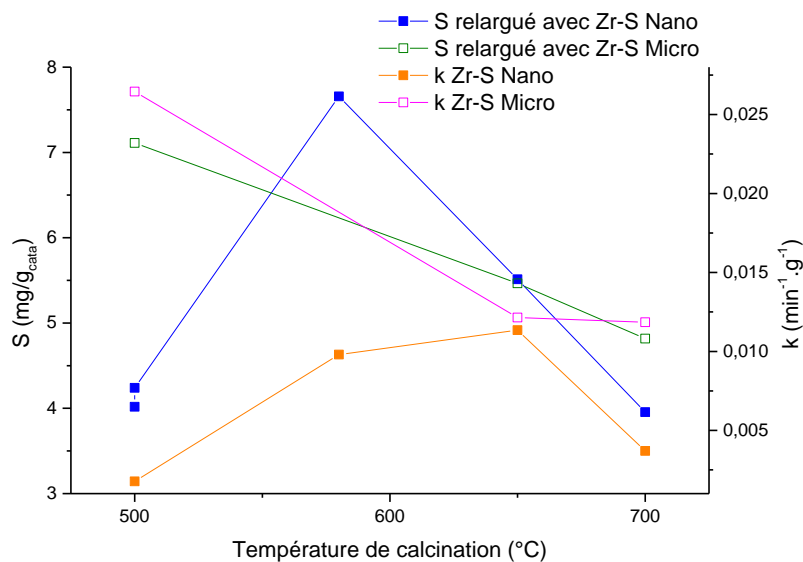
**Tableau 1.** Les teneurs en S et Zr dans les milieux réactionnels d'estérification contenant les catalyseurs en poudre Zr-S Nano Zr-S Micro calcinées à différentes températures

Température de calcination	Zr-S Nano	Zr-S Micro	Zr-S Nano	Zr-S Micro
(°C)	S (mg/g)	S (mg/g)	Zr (mg/g)	Zr (mg/g)
500	4,01828	7,11109	0,03639	0,03955
500	4,23976	-	0	
580	7,65688	-	0,22148	
650	5,51327	5,46581	0	0
700	3,955	4,81719	0	0

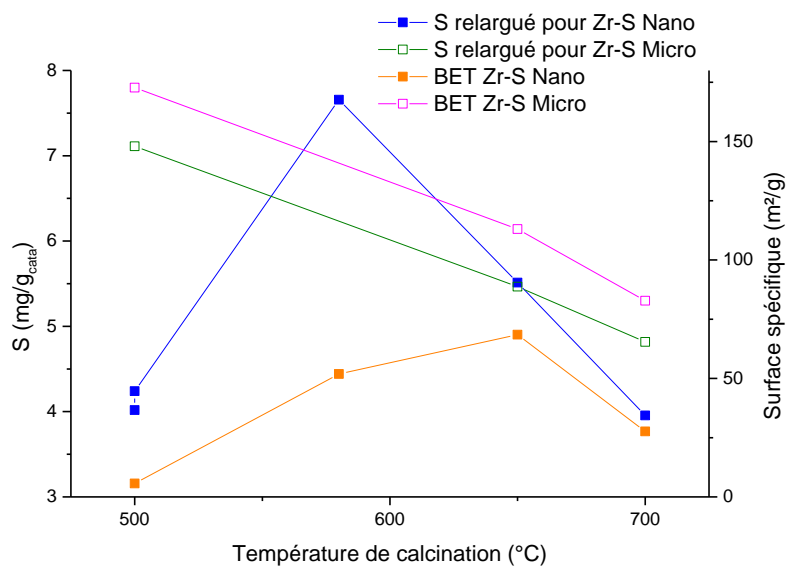
Selon les valeurs présentées par le tableau ci-dessus, l'oxyde de zirconium reste insoluble dans le milieu d'estérification vu que la teneur en Zr ne dépasse pas 0,2 mg/g<sub>cata</sub>.



**Figure 1.** La variation de la teneur en S dans les milieux réactionnels d'estérification (contenant les catalyseurs en poudre) en fonction de la température de calcination des poudres Zr-S Nano Zr-S Micro



(a)



(b)

**Figure 2.** Variation de la teneur en Soufre dans le milieu réactionnel d'estérification, les constantes cinétiques (a) et les surfaces spécifiques (b) pour des essais avec poudres Zr-S Nano et Zr-S Micro calcinées à différentes températures

Selon la figure 2, les teneurs en soufre varient selon le type de poudre ainsi que la température de calcination. De plus, la tendance de l'évolution de la teneur en S suit le profil de la variation des constantes cinétiques  $k$  ( $\text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ) et des surfaces spécifiques ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Les sulfates se relarguent plus dans le milieu d'estérification plus la poudre est aérée pour laisser dissiper les sulfates depuis le cœur des poudres vers le milieu réactionnel. D'ailleurs, à  $500^\circ\text{C}$ , la poudre Zr-S Nano étant parfaitement dense selon les clichés MET, la teneur en S est faible dans le milieu réactionnel. Plus la température augmente, la teneur en S augmente jusqu'à  $580^\circ\text{C}$  où le catalyseur est encore amorphe et donc les sites catalytiques ne sont pas bien définis et le complexe  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  n'est pas encore défini. A  $650^\circ\text{C}$ , la poudre Zr-S Nano est déjà cristallisée, la teneur en S relarguée diminue vu que le complexe catalytique  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  est plus résistant au phénomène d'hydrolyse. Par la suite, la température augmente jusqu'à  $700^\circ\text{C}$  où les sulfates quittent le réseau de  $\text{ZrO}_2$  ce qui définit la diminution de la teneur de S relarguée. Revenant à l'intervalle de température  $580\text{-}650^\circ\text{C}$ , malgré que les sulfates hydrolysées sont plus élevées avec le catalyseur Zr-S Nano traité à  $580^\circ\text{C}$  que celui à  $650^\circ\text{C}$ , la constante cinétique est plus faible ce qui montrent que les performances catalytiques du complexe  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  beaucoup plus des sulfates hydrolysées dans le milieu. Ce qui montre que l'aspect hétérogène du catalyseur est privilégié par rapport à l'aspect homogène dû à l'hydrolyse des sulfates.

Pour Zr-S Micro, le comportement est plus simple. Il est monotone et suit l'évolution du couple ( $k$ , BET) en fonction de la température de calcination. C'est l'influence de la surface spécifique disponible au niveau de la poudre Zr-S Micro qui module la concentration des sulfates hydrolysées et relarguées dans le milieu ainsi que la performance catalytique via la constante cinétique  $k$ .

## Annexe V : la fonctionnalisation de différents types de catalyseurs et leurs résultats cinétiques

Lors du développement du catalyseur efficace à la réaction d'estérification de l'acide palmitique, plusieurs pistes étaient investiguées au cours desquelles 3 différents types de catalyseurs à caractère acide ont été élaborés. Ils sont classés selon deux catégories :

- ❖ La fonctionnalisation anionique : il s'agit de l'incorporation des sulfates dans le réseau de  $ZrO_2$ 
  - ▲  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  en nanopoudres et nanodépôts sur gel de silice. La sulfatation intervient avant la calcination
  - ▲  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  en nanopoudres et nanodépôts sur silice borosilicatée. La sulfatation intervient après la calcination de  $ZrO_2$
  - ▲  $SO_4^{2-}/SiO_2$

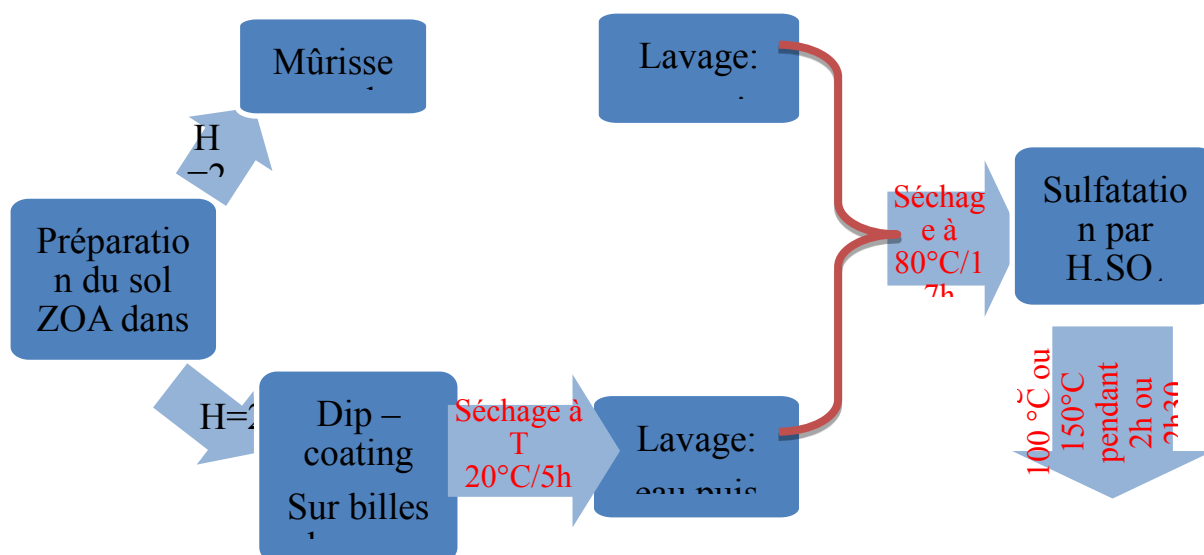
Le dernier matériau était élaboré pour mettre en avance le rôle de la zircone dans les nanodépôts de  $ZrO_2-SO_4^{2-}$

- ❖ La fonctionnalisation cationique : il s'agit d'incorporer les cations de tungstène dissous en solution aqueuse
  - ▲  $WO_x-ZrO_2/SiO_2$  en nanodépôts

Seul le premier matériau était efficace de point de vue activité et stabilité catalytique. Pour cette raison les améliorations n'affecteront qu'à lui seul. Dans cet annexe nous détaillons le mode opératoire pour l'élaboration des 3 autres catalyseurs. La présentation des résultats cinétiques des autres catalyseurs servira de comparaison.

### I. Sulfatation des nanodépôts et nanopoudres de $ZrO_2$ calcinés :

Dans une étape ultérieure, la sulfatation était effectuée sur  $ZrO_2$  en nanopoudres et en nanodépôts calciné à  $500^\circ C$  sous air. Ces catalyseurs sont notés ZCS. Les différentes étapes d'élaboration de ce matériau sont présentées par le schéma récapitulatif de la figure suivante (fig. 1.).



**Figure 1** Schématisation des différentes étapes de fonctionnalisation de  $ZrO_2$  calcinée

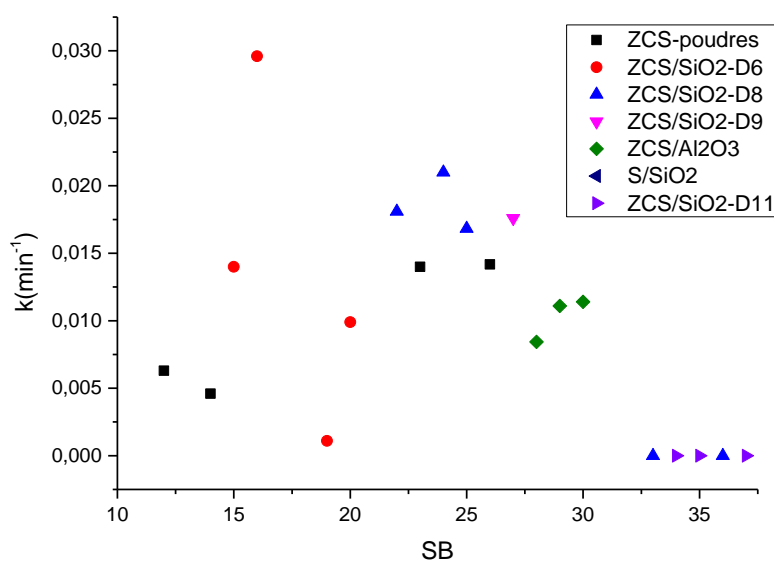
Concernant les nanodépôts, 2 types de support étaient employés et différents de ceux utilisés avec les nanodépôts sulfatés à l'état amorphe. Ces deux supports sont : les billes en  $SiO_2$  borosilicaté d'un diamètre de 1mm de chez *Sigma-Aldrich* et les extrudés d'alumine, *Hollow Extrudates*, de chez *Sasol*. Le tableau 1 comprend les détails sur le mode opératoire de chaque lot de catalyseur. Les conditions de traitement thermique post-sulfatation étaient variées.

**Tableau 1.** Conditions de synthèse des catalyseurs  $ZrO_2/SO_4^{2-}$  en nanopoudres et en nanodépôts élaborés selon des conditions de traitement thermique et de sulfatation variées

Essai	Type de catalyseur	Séchage $ZrO_2$ pré-sulfatation	Sulfatation	Séchage post-sulfatation
SB12	$ZrO_2/SO_4^{2-}$ (poudre)	500°C	1N pdt 30 min	100°C – 2h30
SB13	Sans catalyseur			
SB14	$ZrO_2/SO_4^{2-}$ (poudre)	500°C	1N pdt 30 min	100°C – 2h
SB15	$ZrO_2/SO_4^{2-}/SiO_2$	D6-500°C	1N pdt 30 min	100°C – 2h
SB16	$ZrO_2/SO_4^{2-}/SiO_2$	D6-500°C	1N pdt 30 min	100°C – 24h
SB17	$ZrO_2/SiO_2$	D6-500°C	1N pdt 30 min	
SB18	$ZrO_2/SO_4^{2-}/SiO_2$ (lavées après sulfatation jusqu'à pH=7 puis séchées 100°C – 24h)	D6-500°C	1N pdt 30 min	100°C – 24h

<b>SB19</b>	ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SiO <sub>2</sub>	D6-500°C	1N pdt 30 min	150°C – 24h
<b>SB20</b>	ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SiO <sub>2</sub>	D6-500°C	1N pdt 30 min	100°C – 2h
<b>SB21</b>	SiO <sub>2</sub> (sans dépôt)			
<b>SB22</b>	ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SiO <sub>2</sub>	D8-500°C	1N pdt 30 min	100°C – 24h
<b>SB23</b>	ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (poudres)	500°C	1N pdt 30 min	100°C - 24h
<b>SB24</b>	ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SiO <sub>2</sub>	D8-500°C	1N pdt 30 min	100°C - 2h
<b>SB25</b>	ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SiO <sub>2</sub>	D8 (monocouche) - 500°C	1N pdt 30 min	100°C – 2h
<b>SB26</b>	ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (poudre)	500°C	1N pdt 30 min	100°C – 2h
<b>SB27</b>	ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SiO <sub>2</sub>	D9 -500°C	1N pdt 30 min	100°C – 2h
<b>SB28</b>	ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 imprégnation - 500°C	1N pdt 30 min	100°C – 2h
<b>SB29</b>	ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 imprégnations - 500°C	1N pdt 30 min	100°C – 2h
<b>SB30</b>	ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 imprégnations - 500°C	1N pdt 30 min	100°C – 24h
<b>SB31</b>			1N pdt 30 min	
<b>SB32</b>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SiO <sub>2</sub>		1N pdt 30 min	100°C pdt 2h
<b>SB33</b>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	D8- 500°C	1N pdt 30 min	400°C pdt 2h
<b>SB34</b>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	D11- 80°C	1N pdt 30 min	500°C pdt 4h
<b>SB35</b>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	D11- 80°C	0,125N pdt 17h	80°C pdt 8h 500°C pdt 4h
<b>SB36</b>	R-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	D8- 500°C	1N pdt 30 min	500°C pdt 4h
<b>SB37</b>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	D11- 80°C	0,25N pdt 17h	80°C pdt 8h 200°C pdt 10h

Les constantes cinétiques pour chaque catalyseur sont présentées dans la figure suivante (fig. 2).



**Figure 2** les valeurs des constantes cinétiques pour les catalyseurs ZCS (nanopoudres, nanodépôts sur SiO<sub>2</sub>, nanodépôts sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et une comparaison avec la constante cinétique d'une nanopoudre ZSC

Les résultats cinétiques montrent que les catalyseurs ZCS :

- ⤴ perdent entièrement leurs activités quand les températures dépassent 200°C
- ⤴ ne sont pas recyclables : la perte d'activité catalytique est intégrale lors du recyclage
- ⤴ l'activité catalytique de ZCS déposé sur billes de verre est similaire à celle des billes de verre sulfatés sans zircon (SB32).
- ⤴ Le pourcentage massique de la phase active de catalyseur est très faible par rapport à la masse de l'acide palmitique, il est de l'ordre de 0,005% dans le cas où le support utilisé est les billes de 1 mm de diamètre. Même avec les nanodépôts réalisés avec ce support où la calcination s'effectue après la sulfatation (SB34, SB35 et SB37), le catalyseur ne révèle pas d'activité catalytique au bout de 3h30 de suivi cinétique. D'où l'importance d'optimiser le support de dépôt et opter à un support plus poreux et léger avec une porosité accessible aux molécules des réactifs de la réaction d'estérification. Le support d'alumine Sasol utilisé lors des essais SB28, SB29 et SB30 possède une porosité élevée et une taille de pores réduite (Annexe III) d'où, l'incompatibilité de ce support avec le milieu réactionnel d'estérification. Les pores de tailles réduites comme ceux de l'alumine Sasol présentent un problème de diffusion des molécules de réactifs avec les sites actifs

Ces observations s'expliquent par le fait que les groupements hydroxyles de  $ZrO_2$  responsables de la fixation des sulfates sont majoritairement réduits après la calcination, d'où l'inertie des catalyseurs chauffés à  $200^\circ C$  après la sulfatation. Contrairement aux matériaux où la sulfatation intervenait avant la calcination, l'activité catalytique persiste après un traitement thermique à  $500^\circ C$ . Ces résultats étaient tranchants pour abandonner la voie de sulfatation de  $ZrO_2$  calcinée. Les recherches lors de ce projet seront entretenues à la base des catalyseurs où la sulfatation s'effectue sur des matériaux amorphes qu'ils soient en nanopoudres ou en nanodépôts.

## II. Sulfatation de la silice en gel :

Cet essai a été effectué pour comparer la performance du support sulfaté sans dépôt de zirconium avec les nanodépôts  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  réalisés avant la sulfatation. La sulfatation du même gel de silice s'effectue selon la même procédure appliquée sur les nanodépôts de  $ZrO_2$ . Concernant les conditions de traitement thermique, de même, la calcination s'effectue dans le four à flux continu d' $O_2$  avec le même programme température en précisant que seule la température de  $500^\circ C$  sera appliquée. De ce fait, les comparaisons au niveau des constantes cinétiques seront faites avec les nanodépôts  $ZrO_2-SO_4^{2-}/SiO_2$  traités à  $500^\circ C$ . Ce type de catalyseur est noté « SS ».

## III. Elaboration des nanodépôts de $WO_x-ZrO_2/SiO_2$

Le matériau  $WO_x-ZrO_2$  est répertorié comme un catalyseur à caractère acide qui trouve ses applications, entre autres, dans la synthèse de biodiesel par estérification des acides gras (Zhou W., 2009 ; Ramu S., 2004 ; Sunita G., 2007 ; Guldhe A., 2014).

Pour l'élaboration de  $WO_x-ZrO_2/SiO_2$ , nous avons établi le mode opératoire suivant en se basant sur plusieurs lectures des travaux antérieurs :

1. Dip-coating de 100 mL d'une solution de ZOA à  $H=2,0$  et  $[Zr]=0,146 \text{ mol.L}^{-1}$  sur une masse de 19,00 g de gel de silice. Le dip-coating s'effectue de la même façon que les autres essais. Les nanodépôts sèchent à  $20^\circ C$  pendant 5h puis à  $80^\circ C$  pendant 17h
2. La fonctionnalisation des nanodépôts de  $ZrO_2/SiO_2$  par une solution aqueuse de meta-tungstène hydraté d'ammonium. Nous utilisons pour cela le sel de meta-tungstène hydraté d'ammonium de Sigma-Aldrich ( $\geq 99,0 \%$ ) pour préparer 200 mL d'une solution aqueuse qui correspond à un rapport atomique  $x_W/x_{Zr}=0,15$ . La



fonctionnalisation s'effectue par imprégnation de 10 g de  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  dans les 200 mL de la solution de sel de W pendant 17h.

3. Une fois la fonctionnalisation est achevée, les nanodépôts de **W-ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>** sont filtrés, séchés à 80°C pendant 17h puis calciné à 650°C dans le four à flux continu d'oxygène. Nous obtenons donc **WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>**

Ce matériau est noté « WZS ».

## Annexe VI : Caractéristiques physiques des fluides thermiques

### CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES FLUIDES THERMIQUES PHYSICAL DATA OF THERMAL FLUIDS

#### METHANOL

CH<sub>4</sub>O  
 M : 32,0419  
 Température de fusion : -97,68°C *freezing point*  
 Température d'ébullition (1atm) : 64,7°C *boiling point (1 atm)*

température θ temperature	masse volum. ρ density	chaleur spécifique Cp specific heat		viscosité dynamique μ dynamic viscosity		conductivité thermique λ thermal conductivity		pression de vapeur Ps vapor pressure	
°C	kg/m <sup>3</sup>	J/kg.K	kcal/kg.°C	Pa.s	kg/m.h	W/m.K	kcal/h.m.°C	Pa (abs)	bar(rel.) barg
-95	892	2218	0,530	0,010557	38,007	0,234	0,201	0	
-90	888	2214	0,529	0,008499	30,596	0,232	0,200	0	
-85	885	2212	0,528	0,006931	24,952	0,231	0,199	1	
-80	881	2211	0,528	0,005721	20,595	0,230	0,197	2	
-75	877	2212	0,528	0,004774	17,188	0,228	0,196	4	
-70	873	2214	0,529	0,004025	14,491	0,227	0,195	7	
-65	869	2218	0,530	0,003426	12,333	0,225	0,194	13	
-60	865	2223	0,531	0,002941	10,588	0,224	0,193	23	
-55	860	2230	0,533	0,002546	9,164	0,222	0,191	40	
-50	856	2238	0,535	0,002220	7,992	0,221	0,190	68	
-45	852	2247	0,537	0,001950	7,019	0,220	0,189	112	
-40	848	2258	0,540	0,001723	6,204	0,218	0,188	181	
-35	844	2271	0,542	0,001533	5,518	0,217	0,187	284	
-30	839	2285	0,546	0,001371	4,936	0,215	0,185	436	
-25	835	2300	0,549	0,001233	4,439	0,214	0,184	657	
-20	831	2317	0,554	0,001114	4,012	0,213	0,183	972	
-15	826	2335	0,558	0,001012	3,643	0,211	0,182	1412	
-10	822	2355	0,563	0,000923	3,323	0,210	0,180	2019	
-5	817	2376	0,568	0,000845	3,043	0,208	0,179	2844	-0,98
0	813	2399	0,573	0,000777	2,798	0,207	0,178	3947	-0,97
5	808	2423	0,579	0,000717	2,583	0,206	0,177	5404	-0,96
10	804	2449	0,585	0,000664	2,392	0,204	0,176	7304	-0,94
15	799	2476	0,591	0,000617	2,223	0,203	0,174	9755	-0,92
20	794	2504	0,598	0,000575	2,072	0,201	0,173	12881	-0,88
25	790	2534	0,605	0,000538	1,937	0,200	0,172	16826	-0,84
30	785	2566	0,613	0,000504	1,816	0,199	0,171	21757	-0,80
35	780	2599	0,621	0,000474	1,707	0,197	0,170	27864	-0,73
40	775	2633	0,629	0,000447	1,608	0,196	0,168	35362	-0,66
45	770	2669	0,638	0,000422	1,519	0,194	0,167	44493	-0,57
50	765	2706	0,647	0,000399	1,438	0,193	0,166	55527	-0,46
55	760	2745	0,656	0,000379	1,364	0,192	0,165	68763	-0,33
60	755	2785	0,666	0,000360	1,297	0,190	0,164	84531	-0,17
65	749	2827	0,675					103194	0,02
70	744	2870	0,686					125146	0,24
75	738	2915	0,696					150816	0,49
80	733	2961	0,707					180667	0,79
85	727	3009	0,719					215199	1,14
90	722	3058	0,731					254947	1,54
95	716	3108	0,743					300483	1,99
100	710	3160	0,755					352417	2,51
105	704	3214	0,768					411397	3,10
110	698	3269	0,781					478109	3,77
115	692	3325	0,794					553279	4,52
120	685	3383	0,808					637674	5,36

## Abstract

In this work, we have realized novel nanoparticulate catalysts  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  for biofuel production. We have studied nucleation-growth kinetics of zirconium-oxo-alkoxy (ZOA) nanoparticles in the sol-gel process. The monodispersed nanoparticles of 3.6 nm diameter were realized in a sol-gel reactor with rapid (turbulent) micro-mixing of liquid solutions containing ZNP and H<sub>2</sub>O in 1-propanol at 20°C. The nanocoatings were realized of stable colloids of ZOA nanoparticles on silica beads along with common powders obtained after precipitation of unstable colloids. The acid  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  catalysts were prepared after drying at 80°C, wet impregnation in 0.25 mol.L<sup>-1</sup> aqueous solution of sulfuric acid and subsequent thermal treatment between 500 and 700°C and studied with BET, DTA-DSC, TEM, DRIFT, elemental analysis, DRX and other methods. The catalyst nanocoatings calcinated at 580°C showed strong activity in esterification reaction of palmitic acid in methanol at 65°C, which is about 50 times higher than that of nanopowders, and also possesses the highest stability towards recycling. The catalytic performance of catalytic nanocoatings was also confirmed on inedible and waste oils.

**Key words:** Sol-gel process, nucleation-growth, zirconia, nanocoatings, biofuel, sulfated zirconia, recycling, esterification and transesterification

## Résumé

Actuellement, la stratégie de la production d'énergie repose sur les 3 concepts d'économie, de régénération et d'écologie. La production de biodiesel s'insère dans cette thématique et fait objet de ce travail. Un suivi cinétique de nucléation-croissance est réalisé sur des nanoparticules monodisperses d'oxo-alcoxydes de zirconium (ZOA). Ces nanoparticules sont préparées par voie sol-gel dans un réacteur à T-micro-mélangeur avec deux flux turbulents de ZNP et H<sub>2</sub>O dans 1-propanol à 20°C. Les nanodépôts des nanoparticules de ZOA ont été réalisés sur des substrats en silice et comparés aux nanopoudres récupérées après l'induction du sol de ZOA. Les nanodépôts et les poudres subissent un séchage à 80°C puis une imprégnation humide dans une solution aqueuse de 0,25 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nous obtenons ainsi les nanodépôts catalytiques après une calcination à des températures comprises entre 500 et 700°C sous O<sub>2</sub>. Les techniques de BET, ATG-ATD, MET, DRIFT, analyse élémentaire et DRX sont déployées pour caractériser ces catalyseurs. Les cinétiques du processus d'estérification et de transestérification ont été étudiées en fonction des conditions de la préparation des catalyseurs nanostructurés. Les nanodépôts catalytiques acides de  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  possèdent une activité catalytique 50 fois plus élevée que celle des nanopoudres dans la réaction d'estérification de l'acide palmitique dans le méthanol à 65°C. Les nanodépôts calcinés à 580°C ont la meilleure stabilité vis à vis des essais de recyclage. L'activité catalytique des nanodépôts est aussi valable avec d'autres charges dont la composition est similaire à celle des huiles non-comestibles puis celle des déchets gras.

**Mots clés :** procédé sol-gel, nucléation-croissance, zircone, nanodépôts, biodiesel, la zircone sulfatée, recyclage, estérification et transestérification.