

N° d'ordre : 07/ 2015-D / CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
« HOUARI BOUMEDIENE »
FACULTE DE CHIMIE



THESE

Présentée pour l'obtention du grade de Doctorat En Sciences

En : CHIMIE

Spécialité : Chimie physique et théorique

Par : Mme MOUSSAOUI née CHELLAL Khalida

Sujet

**Oxydation des aromatiques en milieu aqueux par
des catalyseurs métalliques supportés**

Soutenue publiquement le 18/02/2015 devant le jury composé de :

M^r M. CHATER	Professeur	à l'U.S.T.H.B	Président
M^{me} F. SADI	Maître de Conférences	à l'U.S.T.H.B	Directrice de thèse
M^{me} O. MOHAMMEDI	Professeur	à l'U. Blida	Examinatrice
M^r S. HOCINE	Professeur	à l'U.M.M.T.O	Examineur
M^{me} F. BALI	Maître de Conférences	à l'U.S.T.H.B	Examinatrice
M^r H. DJAIDJA	Maître de Conférences	à l'U. BOUIRA	Examineur
M^r K. BACHARI	Directeur de Recherche	au C.R.A.P.C	Invité

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Etudes Physico-Chimiques des Matériaux et Application à l'Environnement de la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENE (USTHB) sous la direction de Madame SADI Farida. Je la remercie vivement d'avoir acceptée de diriger cette thèse, de m'avoir accueillie dans son laboratoire, pour ses qualités humaines, ses encouragements et pour toute la confiance qu'elle m'a assurée.

Je remercie Monsieur CHATER Mohamed Professeur et Doyen de la Faculté de Chimie à l'U.S.T.H.B pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury et pour ses encouragements.

Mes vifs remerciements vont à:

Madame MOHAMMEDI Ourida, Professeur à l'Université Saad Dahleb de Blida, d'avoir acceptée de juger ce travail.

Madame BALI Ferroudja, Maître de Conférences à l'U.S.T.H.B, d'avoir acceptée de juger ce travail et pour ses encouragements.

Monsieur HOCINE Smain, Professeur à l'Université de Tizi ousou d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Monsieur DJAIDJA Hamid, Maître de Conférences à l'Université de Bouira d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements et ma reconnaissance vont particulièrement à Monsieur BACHARI Khaldoun, Directeur du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (C.R.A.P.C.) pour sa collaboration pour la synthèse et les caractérisations de mes échantillons, sa disponibilité malgré ses occupations et pour sa participation au jury de cette thèse

Mes vifs remerciements vont également à tout le personnel de l'Ecole Nationale Préparatoire aux Etudes d'Ingéniorat (ENPEI) de Rouiba. Je remercie particulièrement Monsieur DOUAKHA Abdelhak, Chef de Division des Enseignements pour tous les moyens techniques et matériels qu'il a mis à ma disposition pour la réalisation de mes expériences.

Mes remerciements vont également à Monsieur MOULAI MELIANI Ben Aissa, Directeur des Etudes pour avoir allégé ma charge pédagogique ce qui m'a permis de me consacrer à mon travail de thèse.

Ma gratitude va à tout le personnel de Laboratoire de Chimie de l'ENPEI de Rouiba, à Messieurs BEN HAMADA Abdelnacer et GENDOUIZ Mohamed pour leur précieuse aide. Je remercie également Madame ZAREB Rym-Rekia et Monsieur BOUCHAKOUR Khaled pour leur disponibilité et leur aide.

Ma reconnaissance va également à Messieurs DENNAN Mahfoudh et KHEBAB Mohamed de l'Ecole Supérieure de Police-Château neuf pour l'aide qu'ils m'ont apporté pour la caractérisation de mes échantillons.

Je remercie mes collègues et particulièrement Monsieur ADDI Yassine pour son soutien, ses encouragements et pour son aide dans les tâches pédagogiques.

Je remercie chaleureusement Madame BENAMAR Aicha, pour l'aide précieuse qu'elle m'a apporté dans la correction de mon manuscrit, pour ses remarques pertinentes et pour sa grande générosité dans le partage de ses connaissances. Ma gratitude va aussi à Madame BECHKET Nacera pour son soutien permanent et son aide efficace pour la mise en forme du manuscrit.

Mes remerciements vont à Monsieur AIT IHADDADENE Farid pour son aide et son soutien. Je remercie également Madame LABOUKHI-KHORSI Souhila pour les analyses HPLC.

Un grand merci à ma cousine Madame MAHLOUS Kenza pour sa disponibilité et son contribution précieuse dans la correction de mes articles.

Enfin, je ne saurais trouver les mots pour celle qui m'a soutenue dans chaque étape déterminante de ma vie et qui m'a accompagnée en cachant bien souvent son angoisse. Merci maman.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I. GÉNÉRALITÉS SUR LES MATÉRIAUX MÉSOPOREUX.....	4
1. Historique des matériaux mésostructurés.....	4
2. Interactions entre le tensioactif et la phase organique.....	5
3. Différents types de matériaux silicatés.....	7
3.1. Matériaux type M41S.....	7
3.2. Matériaux type HMS.....	8
3.3. Matériaux type SBA-n.....	9
3.4. Matériaux type FSM-n.....	11
3.5. Matériaux type JLU-n.....	12
4. Domaine d'applications des différents matériaux.....	14
4.1. Les matériaux HMS.....	14
4.2. Les matériaux SBA-n.....	17
4.3. Les matériaux FSM-n.....	19
4.4. Les matériaux JLU-n.....	19
Références bibliographiques.....	21
II. LE PHÉNOL ET LE TRAITEMENT DES EFFLUENTS AQUEUX.....	25
1. Procédés de traitement des effluents aqueux.....	25
1.1. Traitements physiques.....	25
1.2. Traitements thermiques.....	26
1.3. Traitements biologiques.....	26
1.4. Traitements chimiques.....	26
1.5. Procédés hybrides.....	27
2. Procédés d'oxydation chimique.....	27
2.1. Oxydation Voie Humide (OVH).....	28
2.2. Oxydation Voie Humide Catalysée (OVHC).....	28
2.3. Procédés d'Oxydation Avancée (POA).....	29
3. Oxydation Voie Humide Catalysée du phénol.....	29
3.1. Phénol : une molécule modèle.....	29
3.2. Peroxyde d'hydrogène.....	30

3.2.1. Réactivité du peroxyde d'hydrogène.....	30
3.2.2. Décomposition du peroxyde d'hydrogène.....	30
3.3. Facteurs influençant la réaction d'oxydation du phénol.....	31
3.4. Mécanisme réactionnel de l'oxydation du phénol.....	33
3.5. Réaction d'oxydation catalytique du phénol.....	40
Références bibliographiques.....	47
III. HYDROXYLATION DU PHÉNOL.....	54
1. Réaction d'hydroxylation du phénol.....	54
2. Étude bibliographique de l'hydroxylation catalytique du phénol.....	54
2.1. Hydroxylation du phénol sur des supports microporeux.....	54
2.2. Hydroxylation du phénol sur des supports mésoporeux.....	57
Références bibliographiques.....	63

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. Techniques de caractérisation des matériaux.....	69
1.1. Analyse chimique par absorption atomique.....	69
1.2. Diffraction des Rayons X.....	69
1.3. Adsorption-désorption d'azote.....	72
1.3.1. Calcul de la surface spécifique.....	72
1.3.2. Calcul du volume poreux.....	72
1.3.3. Détermination de la répartition poreuse.....	73
1.3.4. Type d'isotherme et forme d'hystérésis.....	74
1.4. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier.....	75
1.5. Spectroscopie UV-visible à réflexion diffuse.....	77
1.6. Microscopie électronique à balayage couplée.....	78
1.4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	78
1.4.2. Microanalyse X par EDS.....	78
2. Tests Catalytiques.....	79
2.1. Dispositif Expérimental.....	79
2.2. Conditions Opératoires.....	80
2.2.1. Réaction d'oxydation du phénol.....	80
2.2.2. Réaction d'hydroxylation du phénol.....	81
2.3. Suivi analytique des réactions.....	81

2.3.1. Dosage iodométrique du peroxyde d'hydrogène.....	82
2.3.2. Dosage du phénol par colorimétrie.....	83
2.3.3. Dosage du phénol et des produits de l'hydroxylation par HPLC.....	84
Références bibliographiques.....	85

CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX

1. Préparation des catalyseurs	86
1.1. Préparation des matériaux M-HMS.....	86
1.2. Préparation des matériaux Fe-silicate mésoporeux.....	87
1.2.1. Synthèse du matériau Fe-JLU-15.....	87
1.2.2. Synthèse du matériau Fe-FSM-16.....	87
1.2.3. Synthèse du matériau Fe-SBA-15	87
2. Caractérisation des matériaux.....	88
2.1. Analyse élémentaire par absorption atomique.....	88
2.2. Diffraction des Rayons X.....	88
2.2.1. DRX des matériaux M-HMS.....	89
2.2.2. DRX des matériaux Fe-silicate mésoporeux.....	91
2.3. Adsorption-désorption d'azote	94
2.3.1. Adsorption-désorption d'azote des matériaux M-HMS.....	94
2.3.2. Adsorption-désorption d'azote des matériaux Fe-silicate mésoporeux...	96
2.4 Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier.....	99
2.4.1. Spectroscopie IR des matériaux M-HMS.....	100
2.4.2. Spectroscopie IR des matériaux Fe-silicate mésoporeux.....	102
2.5. Spectroscopie UV-visible à réflexion diffuse.....	103
2.5.1. Matériau Fe-HMS.....	103
2.5.2. Matériaux Fe-silicate mésoporeux.....	104
2.6. Microscopie électronique à balayage	106
2.6.1. Morphologie de Fe-HMS.....	107
2.6.2. Morphologie des matériaux Fe-silicate mésoporeux.....	107
Conclusion.....	109
Références bibliographiques.....	110

CHAPITRE IV : OXYDATION CATALYTIQUE DU PHÉNOL PAR LE PEROXYDE D'HYDROGÈNE

1. Introduction.....	113
2. OPH du phénol sur les catalyseurs M-HMS.....	114
2.1. Etude préliminaire sur Fe-HMS	114
2.1.1. Optimisation du pH.....	114
2.1.2. Evolution du pH.....	117
2.2. OPH du phénol à pH ajusté sur M-HMS.....	118
2.2.1. Effet du métal.....	118
2.3. Effet du rapport molaire PhOH:H ₂ O ₂	120
2.4. Stabilité catalytique	122
3. OPH du phénol sur les catalyseurs Fe-silicate mésoporeux.....	125
3.1. Activité des catalyseurs sans ajustement du pH.....	125
3.1.1. Cinétique de conversion du phénol	125
3.1.2. Effet du rapport molaire PhOH:H ₂ O ₂	127
3.1.2.1. Matériau Fe-SBA-15.....	127
3.1.2.2. Matériau Fe-FSM-16.....	129
3.1.2.3. Matériau Fe-JLU-15.....	129
3.2. Activité des catalyseurs avec ajustement du pH.....	130
3.2.1. Evolution du pH.....	130
3.2.2. Cinétique de conversion du phénol.....	131
3.2.3. Cinétique de décomposition de H ₂ O ₂	135
3.2.4. Evolution du pH et des taux de conversion du phénol et de H ₂ O ₂ sur Fe-JLU-15	136
3.3. Stabilité des catalyseurs Fe-silicate mésoporeux.....	138
3.3.1. Stabilité catalytique des matériaux Fe-JLU-15 et Fe-FSM-16.....	140
3.3.2. Recyclage du matériau Fe-JLU-15.....	141
3.3.3. Caractérisation du matériau Fe-JLU-15 utilisé.....	142
Conclusion.....	147
Références bibliographiques.....	149

CHAPITRE V : HYDROXYLATION DU PHÉNOL

1. Introduction.....	152
2. Hydroxylation du phénol par le peroxyde d'hydrogène.....	152
2.1. Catalyseurs M-HMS.....	152
2.1.1. Activité et sélectivité de Fe-HMS.....	153
2.1.2. Distribution des produits sur Fe-HMS.....	158
2.2. Catalyseurs Fe-silicate mésoporeux.....	161
2.2.1. Activité et sélectivité.....	161
2.2.2. Distribution des produits en présence de Fe-JLU-15 et Fe-FSM-16...	162
2.2.3. Recyclage des catalyseurs Fe-JLU-15 et Fe-FSM-16.....	165
2.2.3.1. Activité et sélectivité de Fe-JLU-15 usé.....	166
Conclusion.....	168
Références bibliographiques.....	170

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La pollution par des substances chimiques entraîne la dégradation de l'environnement. Son origine principale provient de l'activité humaine. En effet, beaucoup de secteurs industriels (pétrochimique, pharmaceutique, agroalimentaire, etc.) produisent des effluents liquides contenant des polluants organiques difficiles à éliminer et/ou toxiques. Un effluent se caractérise principalement par la nature, la concentration et le volume du rejet à traiter ainsi que par la toxicité des polluants qui le constituent. Ces paramètres qui peuvent évoluer parfois de manière imprévisible au cours du temps sont autant de facteurs à prendre en compte lors du choix d'un procédé de dépollution. Les techniques de traitement de l'eau reposent en général sur les phénomènes d'oxydation.

Ce travail s'inscrit dans le cadre du traitement des eaux contaminées par des polluants organiques notamment le phénol. L'oxydation catalytique par voie chimique semble une alternative de traitement. Les Procédés d'Oxydation Avancés (POA) ont joué un rôle fondamental ces dernières années dans le traitement des effluents aqueux. Ce sont des techniques capables de minéraliser des polluants résistants aux méthodes conventionnelles.

Dans ce travail, nous avons retenu un des procédés POA utilisant le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 comme oxydant et appelé OPH (Oxydation par le Peroxyde d'Hydrogène). Ce dernier présente un pouvoir oxydant élevé et n'engendre au cours de sa décomposition que de l'eau qui n'a pas d'impact néfaste sur l'environnement. De plus, H_2O_2 présente par rapport à l'oxygène moléculaire l'avantage d'opérer dans des conditions douces de température et de pression. Le phénol est choisi dans cette étude comme molécule organique modèle à cause de sa toxicité, son vaste emploi dans l'industrie mais aussi pour sa qualité d'intermédiaire dans l'oxydation de nombreux composés aromatiques.

Le choix des catalyseurs est basé sur les propriétés texturales des supports et sur les propriétés redox des métaux de transition incorporés. Les supports sont des silices mésoporeuses de type HMS, SBA-15, FSM-16 et JLU-15. Du fait de leur porosité, ces supports possèdent une surface spécifique élevée et un volume poreux interne important qui leur confèrent des propriétés intéressantes en termes d'adsorption, de stockage de molécules ou de support pour la catalyse. La découverte de ces matériaux a permis ainsi d'offrir la possibilité d'élargir le domaine de la catalyse hétérogène à des molécules encombrantes qui ne peuvent pas être traitées par des supports microporeux comme les zéolithes.

Ce manuscrit comporte cinq chapitres :

Le premier est consacré à une étude bibliographique qui est divisée en trois parties distinctes.

La partie I est consacrée aux matériaux mésoporeux. Après une présentation générale de ces derniers, une description des différents types de matériaux à base de silice est exposée, notamment ceux qui concernent cette étude. La fonctionnalisation de ces matériaux par l'incorporation d'espèces métalliques dans leur charpente silicatée est ensuite évoquée ainsi que leur application en catalyse

La partie II concerne l'oxydation chimique catalytique du phénol. Après un bref rappel des différents traitements des effluents aqueux, nous exposons successivement quelques notions sur le phénol en tant que molécule modèle, le peroxyde d'hydrogène en tant qu'oxydant, les différents facteurs pouvant influencer la réaction d'oxydation ainsi que certains mécanismes réactionnels proposés dans la littérature. Un résumé des différentes réactions d'oxydation catalytique du phénol sur divers types de matériaux notamment les mésoporeux incorporés au fer est donné.

La partie III est consacrée à la réaction d'hydroxylation du phénol en présence du peroxyde d'hydrogène. Il s'agit de l'oxydation partielle du phénol conduisant aux premiers sous produits phénolés. Si cette réaction ne s'inscrit pas dans un cadre environnemental, elle relève cependant d'un intérêt industriel compte tenu de l'importance des produits formés comme le catéchol et l'hydroquinone. Des tableaux récapitulatifs de l'hydroxylation du phénol en présence de divers supports (microporeux et mésoporeux) incorporés par diverses espèces métalliques sont exposés à la fin de cette partie.

Le deuxième chapitre est consacré aux diverses techniques de caractérisation de nos catalyseurs, aux tests catalytiques et aux moyens d'analyses des produits des réactions d'oxydation et d'hydroxylation du phénol.

Dans le troisième chapitre sont données les méthodes de synthèse des catalyseurs utilisés M-HMS (M : Fe, Ni et Mn) et Fe-silicate mésoporeux (silicate : JLU-15, FSM-16 et SBA-15) ainsi que les résultats des différentes caractérisations.

Le quatrième chapitre est consacré à la réaction d'oxydation du phénol par H_2O_2 en milieu aqueux dilué en présence des catalyseurs Ni-HMS, Mn-HMS, Fe-HMS, Fe-SBA-15, Fe-FSM-16 et Fe-JLU-15. La réaction est réalisée dans des conditions douces de température

et de pression (40°C, 1atm). Une étude préliminaire des conditions opératoires a permis d'optimiser la valeur du pH initial du milieu réactionnel. Les paramètres suivis en oxydation sont : le pH, le rapport molaire PhOH:H₂O₂ ainsi que la stabilité des catalyseurs actifs. Cette étude a permis de sélectionner un ou plusieurs catalyseurs actifs et stables dans la réaction d'oxydation.

Des tests de recyclage ont été effectués sur les catalyseurs sélectionnés. Des caractérisations comme l'adsorption de l'azote, la spectroscopie UV-visible à réflexion diffuse et la microscopie électronique à balayage couplée à une analyse dispersive en énergie (EDS) ont été effectuées sur les catalyseurs après le premier cycle.

La réaction d'oxydation du phénol sur nos catalyseurs conduit en plus de la minéralisation du phénol à des produits secondaires comme ceux issus de l'hydroxylation du phénol. Nous avons donc testé ces mêmes catalyseurs en hydroxylation du phénol par H₂O₂.

Le cinquième chapitre comporte les résultats de l'hydroxylation catalysée du phénol par le peroxyde d'hydrogène. Nous avons suivi au cours du temps les concentrations en phénol et en H₂O₂ ainsi que les principaux produits de l'hydroxylation qui sont le catechol, l'hydroquinone et la benzoquinone. Nous nous sommes intéressés dans ce chapitre à l'activité et aux sélectivités des différents catalyseurs. Une étude sur la stabilité de certains matériaux est également discutée. Des tests de recyclage ont été effectués sur les catalyseurs sélectionnés.

Dans la conclusion générale sont donnés les principaux résultats obtenus ainsi que les perspectives de ce travail.

CHAPITRE I
ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. GÉNÉRALITÉS SUR LES MATÉRIAUX MÉSOPOREUX

1. Historique des matériaux mésostructurés

Depuis le développement industriel des zéolites, de nombreux travaux de recherche ont tenté d'augmenter la dimension des pores de ces matériaux. Une solution astucieuse a été alors développée par la Mobil Oil Company en 1992 [1, 2] en remplaçant les agents structurants simples utilisés dans la synthèse des zéolithes par des micelles de tensioactif. Ils ont obtenu des silices amorphes dont la porosité est homogène et organisée à longue distance. Plusieurs silices mésoporeuses structurées ont été alors mises au point, grâce aux différents croisements tensioactif /précurseurs de silice. En catalyse, cette découverte a offert de nouvelles perspectives grâce à des pores plus larges avec la possibilité de fixer des molécules organiques sur le squelette inorganique mésostructuré du matériau.

De nouveaux matériaux mésoporeux ont donc vu le jour; ce sont des silicates ou des aluminosilicates formés par assemblage coopératif d'une phase minérale autour d'une phase organique de micelles de tensioactifs (« templates » ou agents structurants). En plus d'une distribution de la taille des pores homogène de diamètre entre 2 et 50 nm selon l'agent structurant utilisé (Tableau I.I.1.1), ces matériaux sont caractérisés par un arrangement très bien défini des canaux.

Tableau I.I.1.1: Classification des matériaux poreux selon l'IUPAC [3].

Type de matériaux	Diamètre des pores
microporeux	0-2 nm
mésoporeux	2-50 nm
macroporeux	50-7500 nm
mégaporeux	>7,5 μ m

Si les zéolithes ont une stabilité thermique et une forte acidité, elles présentent une faible ouverture de pores. Les matériaux mésoporeux siliciques, quant à eux, ont un diamètre de pores élevé mais une très faible acidité. Cette dernière ainsi que leur stabilité thermique seront directement liées au groupement organique fonctionnel introduit. De plus, l'introduction de ces groupements confère à cette famille de matériaux mésoporeux des propriétés hydrophobes.

L'obtention des solides mésoporeux est basée sur l'auto-organisation de molécules tensioactives en micelles, autour desquelles des espèces inorganiques se condensent. Dès lors, des voies de synthèse ont été proposées mettant en jeu les différents types de molécules tensioactives et des espèces inorganiques chargées. Sur la figure I.I.1.1, le tensioactif (S), tout comme la source de silice (I) peuvent être cationique ou anionique.

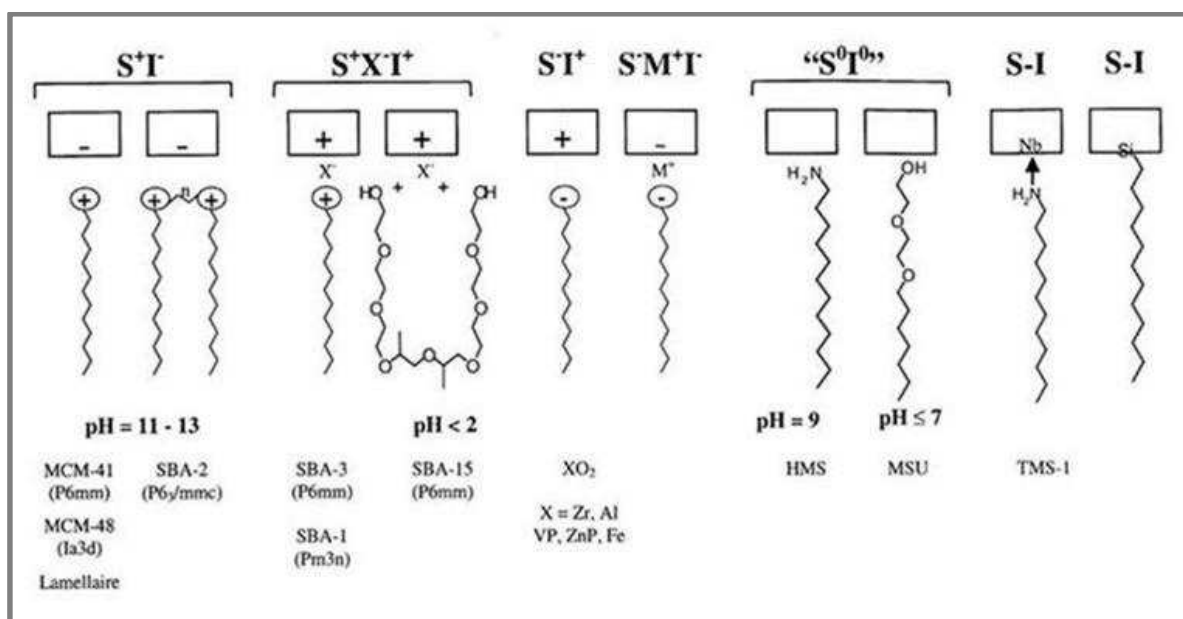


Figure I.I.1.1: Exemples de différentes voies de synthèse de matériaux mésoporeux [4].

2. Interactions entre le tensioactif et la phase organique

En réalité c'est le groupe de Stucky [5] qui a été le premier à mettre en évidence les différents types d'interactions intervenant entre les deux phases organique et inorganique lors de la synthèse. Ces interactions peuvent être :

➤ **Electrostatiques** [5-7]

- Le tensioactif et la phase inorganique sont sous forme ionique et de charges opposées S^+I^- ou S^-I^+ .
- Le tensioactif et la phase inorganique sont sous forme ionique de même charge et l'interaction se fait grâce à l'intercalation d'un contre ion (X^- ou M^+) : $S^+X^-I^+$ ou $S^-M^+I^-$.
- Dans le cas des tensioactifs non ioniques en milieu très acide, si la phase inorganique est chargée positivement, le tensioactif neutre au départ se charge positivement par association avec des protons. L'interaction se fait également par l'intercalation d'un contre ion : (S^0H^+) ($X^- I^+$).

➤ **Liaisons hydrogène** [8, 9]

- Le tensioactif non ionique et le précurseur inorganique, qui se présente sous la forme d'un hydroxyde très faiblement chargé, interagissent grâce à une liaison hydrogène (S^0I^0).
- Le tensioactif est neutre (amine à longue chaîne) et le précurseur inorganique est sous la forme d'un hydroxyde (N^0I^0). La notation utilisée est différente du cas précédent, les amines pouvant être partiellement protonées, selon les conditions de synthèse.

➤ **Liaisons covalentes** [10]

Une partie du précurseur inorganique (I) contient une chaîne alkyle hydrophobe (S) qui joue le rôle de tensioactif, celle-ci s'organise en micelles lors de la condensation du réseau inorganique (S-I).

- Dans le cas des tensioactifs ioniques, les interactions entre le tensioactif (S) et la phase minérale (I) sont électrostatiques et liées aux charges des espèces. Les interactions de type S^+I^- et S^-I^+ sont dites directes. La formation de la mésophase hybride entre deux espèces portant la même charge peut avoir lieu en intercalant un contre ion. Les interactions sont alors électrostatiques indirectes de type $S^+X^-I^+$ ou $S^-M^+I^-$ où X^- est généralement un halogénure (Cl^- , Br^-) et M^+ un cation alcalin (Na^+ , K^+).
- Dans le cas des tensioactifs non ioniques, la formation de la mésophase hybride est gouvernée par des interactions de type liaison hydrogène entre les têtes polaires et la source de silice à pH neutre (voie S^0I^0). Des synthèses en milieu très acide (HCl, pH<2) ont également été effectuées. Dans ce cas, la source de silice devient chargée positivement après

son hydrolyse en présence d'ions H^+ et interagit avec la tête polaire associée au contre ion chlorure (S^0H^+) (XI^+) par une combinaison d'interactions électrostatiques et de liaisons hydrogène [11].

L'élimination du surfactant est l'étape qui suit la structuration du précurseur inorganique. Cette opération est nécessaire pour stabiliser la mésophase et obtenir des matériaux poreux. La technique la plus utilisée est la calcination et la température exigée varie selon la nature du surfactant. Les surfactants non ioniques sont éliminés à des températures plus basses que les surfactants ioniques [12]. Durant le chauffage, la condensation du précurseur inorganique se poursuit et le réseau se contracte. Cette contraction est plus importante lorsque la température est très élevée [13] et que le matériau initial est moins condensé [14]. D'autres méthodes ont été aussi utilisées telle que l'extraction dans l'éthanol [15].

3. Différents types de matériaux silicatés

Il est possible de classer ces matériaux en deux catégories distinctes :

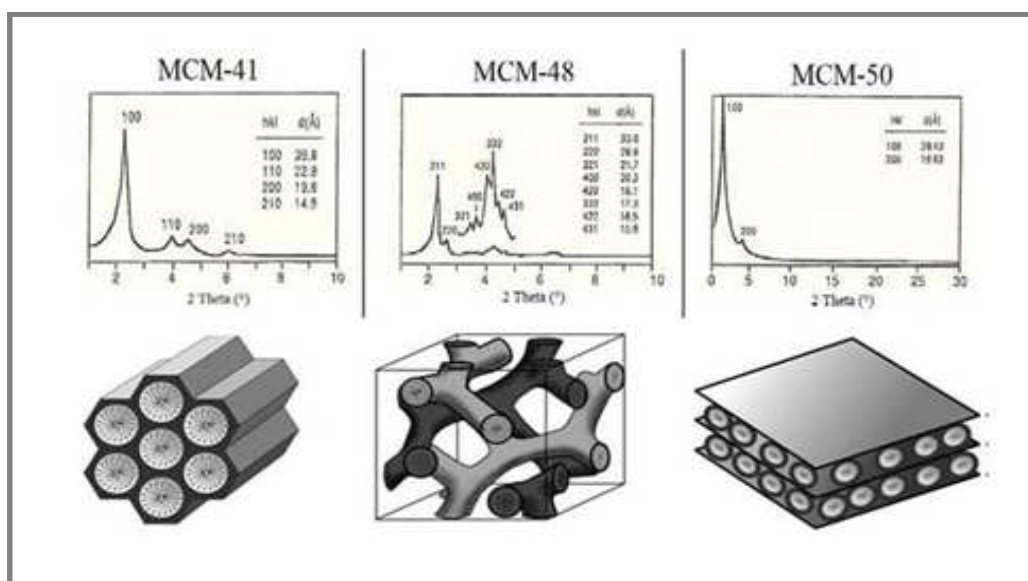
La première est composée d'agents structurants de faibles masses moléculaires. Ce sont des tensioactifs ioniques ou non-ioniques à partir desquels, trois grandes familles de matériaux ont été préparées : M41S, HSM et MSU-X.

La deuxième catégorie est formée par des agents structurants ayant des masses moléculaires élevées. Ce sont des copolymères séquencés amphiphiles. Un des principaux avantages de ces derniers est leurs masses moléculaires plus importantes et variables, ce qui permet une grande diversité des structures et des tailles de pores beaucoup plus grandes, atteignant 80 nm [16-18]. Dans cette section, les Pluronic ont été largement utilisés et développée par le groupe de Stucky [19] notamment dans la synthèse des matériaux type SBA-n.

3.1. Matériaux type M41S

Les matériaux de la famille M41S brevetés sous le sigle MCM (Mobil Composition of Matter) ont constitué le point de lancement de nombreuses études sur la synthèse de matériaux mésostructurés. Cette série de matériaux a été la plus étudiée du fait de la facilité de la mise en œuvre des synthèses et de la variété des solides correspondants. Ils ont été préparés en milieu basique en présence d'un tensioactif cationique de type ammonium

quaternaire, le bromure de cetyltriméthylammonium ($C_{16}TMA^+Br^-$). La structure du matériau final ainsi que l'arrangement spatial des micelles en solution dépendent de la concentration du tensioactif employé. Plusieurs structures ont été mises en évidence par diffraction des rayons X aux petits angles et permettent de distinguer trois types de silices [20]. La figure I.I.3.1.1 représente les solides siliciques MCM-41, dont l'arrangement des pores est hexagonal 2D, MCM-48 d'arrangement 3D cubique et MCM-50 de structure lamellaire. Cet arrangement lamellaire est possible grâce à l'existence de piliers entre les différents feuillets de silice supportant la structure.



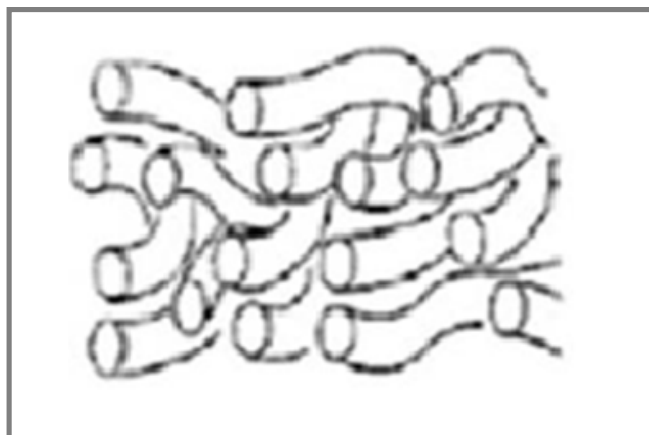


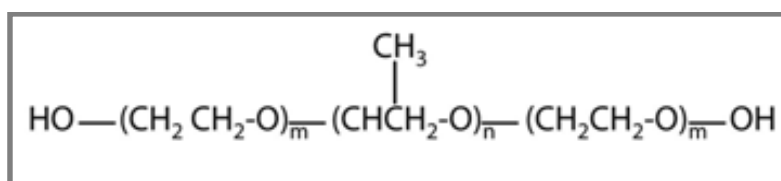
Figure I.I.3.2.1: Structure vermiculaire des matériaux type HMS

L'utilisation d'un tensioactif neutre semble conduire à des structures moins ordonnées que lorsqu'on emploie un tensioactif ionique. Toutefois, ces matériaux présentent un diamètre de pores uniforme (2-3 nm), des parois plus épaisses, une mésoporosité texturale importante et une stabilité thermique plus élevée.

3.3. Matériaux type SBA-n

En 1994, l'équipe de G.D.Stucky de l'Université de Californie a ouvert une nouvelle voie de synthèse des matériaux mésoporeux organisés appelés SBA-n (SBA : Santa Barbara Amorphous). Huo et al. [24] rapportent la synthèse des premiers matériaux mésoporeux de type SBA-n préparés à partir de tensioactifs anioniques et cationiques. Ces synthèses ont conduit à la formation des matériaux de type SBA-1, SBA-2 et SBA-3 [25,26].

Plus tard, Zhao et al. [11,12] ont synthétisé à partir de tensioactif polyoxyéthylés des matériaux de type SBA-11 et SBA-12. Des silices mésoporeuses organisées (SMO) de type SBA-15 et SBA-16 ont été obtenues avec des copolymères à blocs comme agents structurants. Les copolymères amphiphiles à blocs de formule $(\text{POE})_n(\text{POP})_m(\text{POE})_n$ avec $0 \leq n \leq 120$ et $0 \leq m \leq 70$ sont constitués de deux blocs polyoxyéthylène (POE) hydrophiles entourant un bloc polyoxypropylène (POP) à caractère hydrophobe suivant la structure ci-dessous :



La synthèse des matériaux type SBA-15 de structure 2D-hexagonale est réalisée à partir du Pluronic P123 de formule $(POE)_{20}(POP)_{70}(POE)_{20}$ alors que celle de type SBA-16 de structure 3D-cubique est obtenue à partir du de $(POE)_{106}(POP)_{70}(POE)_{106}$ (Pluronic F127). Ces deux structures sont représentées sur la figure I.I.3.3.1.

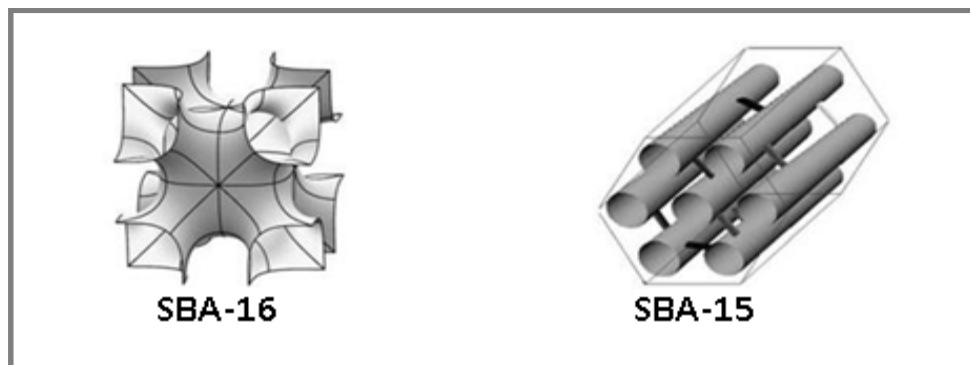


Figure I.I.3.3.1: Représentation schématique de quelques phases de la famille SBA-n

Les silices mésoporeuses SBA-15 se distinguent des matériaux MCM par une taille de pores plus grandes (de 5 à plus de 30 nm), une surface spécifique plus élevée (700–900 $m^2.g^{-1}$) et une épaisseur plus élevée des murs (entre 3 et 7 nm). Cette épaisseur de mur entraîne une plus grande stabilité thermique et hydrothermale que celles des silices M41S. La taille des pores peut être aussi modulée en variant la taille des chaînes du copolymère, en ajoutant des agents de gonflement ou en faisant un traitement hydrothermal avant la calcination. Ce traitement permet d'augmenter l'hydrophobie des blocs EO et donc de diminuer la longueur des segments EO associé aux murs de la silice. Il en résulte une augmentation du volume hydrophobique des agrégats de surfactants et de ce fait une augmentation de la taille des pores [27]. Alors que la structure d'un matériau MCM-41 est détruite après seulement 6 heures de son immersion dans l'eau bouillante, celle d'un matériau SBA-15 est maintenue après plus de 24 heures.

La silice mésoporeuse SBA-15 n'est pas toujours constituée totalement de mésopores ordonnés. Les mésopores sont parfois interconnectés entre eux par des pores intermédiaires résultant de l'élimination lors de la calcination des chaînes oxydes d'éthylène (POE) du copolymère tribloc interagissant entre les différentes micelles [28,29]. La quantité des micropores diminue lorsque la température du traitement hydrothermal augmente. Dans ce cas, les chaînes POE sont déshydratées, la taille des pores augmente et les chaînes POE n'arrivent plus à interagir avec les autres micelles. La communication pore-pore peut être

utile pour les applications puisqu'elle facilite le transport et la diffusion des molécules entre les canaux. Les propriétés de la silice SBA-15 la rendent particulièrement attractives comme supports pour des applications dans le domaine de la catalyse hétérogène ou bien comme réacteurs de taille calibrés permettant la cristallisation des nanoparticules de métal ou d'oxyde de propriétés variées. Récemment, Benamor et al [30] ont montré lors de la synthèse de la SBA-15 que la calcination par induction à faible température (300 °C) pendant 15 min produit un matériau avec des propriétés texturales supérieures à une SMO de type SBA-15 calcinée par la méthode conventionnelle (4 h à 500 °C). Dans une autre étude, ces chercheurs ont examiné l'effet du mode de chauffage lors de la maturation et ont conclu que l'utilisation d'un four microonde donne lieu à une SMO type SBA-15 ayant des propriétés texturales supérieures à celles synthétisées par la méthode conventionnelle [31].

Dans le cas du matériau SBA-16, la phase cubique est constituée de deux réseaux non-interconnectés avec des canaux en 3D qui présentent une cavité sphérique à leur intersection. Ces dernières années, le développement pour ce type de morphologie avec des réseaux en 3D est en plein essor, car il semblerait qu'une courbure plus élevée des pores permet une agitation plus importante des molécules dans des applications catalytiques et d'adsorption. De plus, un réseau en 3D permet de réduire les problèmes de diffusion [32].

3.4. Matériaux type FSM-n

Bien avant l'annonce par les chercheurs de Mobil d'une technique de préparation de matériaux mésoporeux ordonnés, un premier rapport sur la préparation de matériaux présentant des répartitions ordonnées de mésopores a été publié par un groupe de chercheurs japonais de Toyota et de l'université de Waseda en 1990 [33]. Ces chercheurs ont obtenu un matériau mésoporeux organisé hexagonal en utilisant comme source de silice une argile. Celle-ci est une kanéomite de structure lamellaire et de formule $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dans laquelle un tensioactif a été intercalé entre les feuillets. Le matériau obtenu est dénommé FSM-n: «Folded Sheet Mesoporous Materials», où n représente le nombre de carbones de la chaîne alkyle du tensioactif utilisé lors de la synthèse. Le matériau est sous forme de poudre ayant une texture très poreuse et une organisation des pores en forme de nid d'abeille [6, 33, 34] (Figure I.I.3.4.1).

A l'issue d'un traitement à 700 °C, le tensioactif est décomposé. Les feuillets de la kanémite se condensent pour donner une structure tridimensionnelle avec une distribution étroite et uniforme de mésopores centrée à 3 nm.

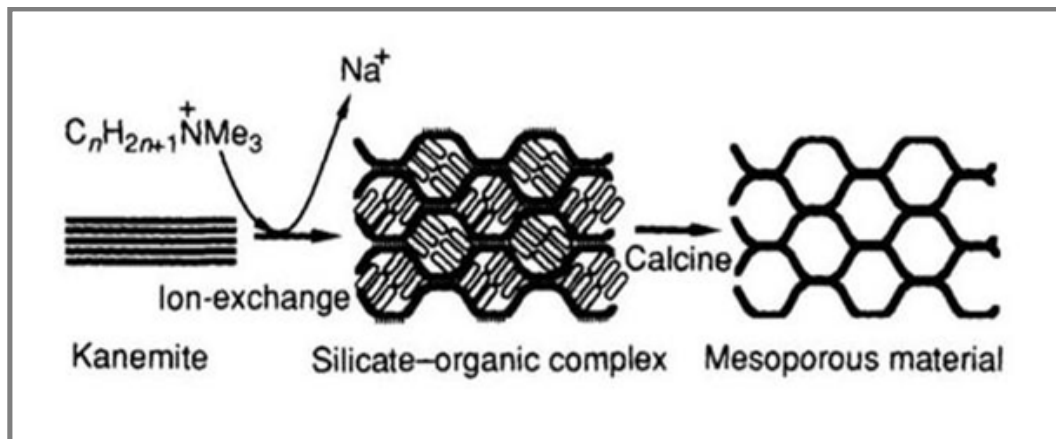


Figure I.I.3.4.1: Schéma représentatif de la formation de la FSM-16

Un traitement post synthèse en présence d'une source d'aluminium conduit à la création de sites acides, de nature et de force comparables à celles des silices aluminées amorphes traditionnelles. En 1996, la même équipe Japonaise de Kuroda [35] optimisent les conditions de synthèse de la FSM-16 et proposent les structures de plusieurs intermédiaires de complexes silicate/surfactant supporté sur ce tamis moléculaire lors de sa formation. Ishikawa et al. [36] ont attribué l'hydrophobicité de la FSM-16 à la faible quantité des groupements silanols libres à la surface. D'autre part, la présence des sites acides de Lewis à la surface de la FSM-16 a été confirmée par les travaux de Yamamoto et al. [37].

3.5. Matériaux type JLU-n

Cette famille de matériaux a été préparée à base des tensioactifs fluorés. L'utilisation de tensioactifs hydrogénés pour la préparation de matériaux mésoporeux a déjà fait l'objet de nombreuses études décrites dans la littérature. En revanche, les tensioactifs fluorés ont été peu exploités. Ces derniers se sont avérés être de bons agents de synthèse grâce à leur haute stabilité thermique.

Les composés fluorés, de par les caractéristiques spécifiques de l'atome de fluor, notamment sa forte électronégativité, possèdent des propriétés relativement différentes de leurs analogues hydrogénés. Grâce à une liaison C-F très stable, (485 kJ.mol^{-1} par rapport à 425 kJ.mol^{-1} pour une liaison C-H), les composés fluorés présentent une résistance thermique et chimique supérieure aux composés hydrogénés [38]. Cette stabilité est due à un bon recouvrement entre les orbitales 2s et 2p des atomes de fluor et de carbone. L'énergie de la liaison C-F peut atteindre 531 kJ.mol^{-1} dans les groupements CF_3 terminaux. Les volumes moyens des groupements CF_2 et CF_3 sont estimés respectivement à 38 et $92 \text{ \AA}^3$, tandis que les volumes moyens des groupements CH_2 et CH_3 sont de l'ordre respectivement de 27 et $54 \text{ \AA}^3$. Par conséquent, la chaîne fluorée est plus rigide, plus encombrante que la chaîne hydrogénée et adopte une conformation hélicoïdale [38].

La forte stabilité thermique des tensioactifs fluorés a été développée dès 2003 par l'équipe de Xiao [39] afin d'augmenter la stabilité hydrothermale des matériaux de type SBA-15. Les expériences ont été réalisées en ajoutant un tensioactif fluoré ionique [$\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CFCF}_3\text{CF}_2\text{O})\text{-CFCF}_3\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3\text{I}$, CF-4] à une solution micellaire de copolymère à blocs (P123). Le matériau ainsi obtenu (JLU-20) présentait une meilleure stabilité hydrothermale que les SBA-15 préparés à partir du composé hydrogéné. Le même tensioactif, ajouté à une solution micellaire de F127 a permis la synthèse de matériaux de structure cubique (analogue aux SBA-16) également très stable [40].

Le groupe de Xiao, en plus d'utiliser les propriétés spécifiques des tensioactifs fluorés en les mélangeant avec des composés hydrogénés, a décrit la synthèse à partir de tensioactifs non ioniques fluorés [$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{EO})_{10}\text{OH}$] pour l'obtention des matériaux JLU-14 et JLU-15 [41] et à partir de [$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{EO})_{14}\text{OH}$] pour les matériaux JLU-11 et JLU-12 [42]. Ces auteurs ont formé ainsi des matériaux mésoporeux à parois épaisses de 2,5 à 2,9 nm avec une taille des pores comprise entre 1,6 et 4 nm. Un plus haut degré de structuration des matériaux a été obtenu après l'addition de triméthylbenzène sans pour autant augmenter la taille des pores [42]. Esquena et al. [43] ont exploité la série de tensioactifs non ioniques fluorés $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}(\text{EO})_n\text{H}$ (avec $n = 3, 10, 20$) pour préparer des silices mésoporeuses. Ces auteurs ont suivi l'évolution de la structuration des matériaux en fonction du nombre de motifs éthoxylés (n variant entre 6 et 20). Les analyses structurales ont montré que des mésostructures hexagonales sont obtenues uniquement pour une valeur de n égale à 10, les autres composés conduisent à des structures vermiformes.

Des matériaux contenant des hétéroatomes ont été préparés par Li et al. [44] avec des systèmes mixtes de tensioactifs fluorés et hydrogénés. Ces auteurs ont obtenu des matériaux analogues aux SBA-15 contenant des atomes d'aluminium au sein du réseau de silice. De la même façon, du fer a pu être incorporé mais les matériaux présentaient un degré de structuration plus faible [45].

4. Domaine d'applications des différents matériaux

Les matériaux mésoporeux siliciques organisés présentent des surfaces spécifiques élevées, un volume poreux important, une structure ordonnée composée de pores larges et uniformes. Toutefois, leurs applications restent limitées à l'adsorption de métaux lourds, de molécules aromatiques et à la catalyse en tant que support. Par la suite, beaucoup de chercheurs ont travaillé sur la synthèse de matériaux mésostructurés avec des groupements fonctionnels actifs. Cette fonctionnalisation a pour but d'améliorer leur activité, sélectivité et la stabilité dans un grand nombre de réactions et de processus catalytiques. Deux méthodes principales ont été élaborées :

La première dite post-synthétique ou par imprégnation; elle consiste à greffer des atomes métalliques dans la matrice silicatée préformée ou sur sa surface.

La seconde méthode est directe, dite par coprécipitation, et consiste à faire polymériser un mélange de précurseurs inorganiques autour du système silicaté. Cette méthode, contrairement à la précédente, permet d'obtenir des hétéroatomes hautement dispersés à l'intérieur même du réseau silicaté.

Compte tenu du grand nombre d'applications, nous limitons ces dernières aux matériaux liés à cette étude. Les travaux liés à l'oxydation du phénol et ces dérivés seront détaillés dans le chapitre suivant.

4.1. Les matériaux HMS

Depuis leur découverte, et dans le but d'améliorer leurs activités catalytiques, divers métaux de transition ont été incorporés dans ces tamis moléculaires mésoporeux. Dès 1996, une série de silices mésoporeuses HMS contenant des cations métalliques trivalents (Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , B^{3+}) a été synthétisée [46]. Ces auteurs ont étudié l'influence de la nature du cation métallique sur son incorporation dans le squelette silicaté mésoporeux puis ont examiné pour chaque cation les limites de son incorporation. Ils rapportent que le maximum

de taux d'incorporation dans la phase solide pour ces cations trivalents correspond à un rapport molaire Si/M presque égal à 10. Au-delà de cette valeur, se forment des espèces en surface en coordination octaédrique.

Il existe une multitude de réactions utilisant la HMS comme support catalytique, c'est pourquoi, nous avons choisi de ne citer que quelques unes, notamment les plus répandues comme les réactions d'hydrogénation, époxydation et d'oxydation.

✓ En hydrogénation, Fuku et al. [47] ont déposé des précurseurs bimétalliques Pd-Ni sur Ti-HMS par deux méthodes différentes; la première par imprégnation classique et la seconde par photo-déposition assistée. Les catalyseurs (PdNi/Ti-HMS) obtenus par cette dernière et pour un rapport Ni/Pd =1.5 ont montré une très grande activité dans l'hydrogénation du nitrobenzène comparé a ceux préparés par la méthode conventionnelle.

Cu-HMS [48] a été utilisé dans l'hydrogénation du diméthyl oxalate avec une conversion de 100% et une sélectivité de 92% pour l'éthylène glycol.

Castañó et al. [49] ont utilisé M-HMS (M = Ce, Fe, Ti) comme supports pour préparer des catalyseurs à base d'or pour l'hydrogénation en phase liquide du biphényl à 5 MPa et 488 K. Ces auteurs rapportent que quelque soit le support, une dispersion uniforme des particules Au dans la gamme de 3.2 à 6.5 nm est obtenue. Toutefois dans le cas de Au/Ce-HMS, le cérium n'a pas été incorporé à l'intérieur du réseau silicaté de la HMS conduisant à des agrégats d'or et de CeO₂. Des catalyseurs testés, Au/Fe-HMS est le plus prometteur pour l'hydrogénation des composés aromatiques en raison de sa meilleure stabilité.

✓ En époxydation, récemment des sels complexes de Mn(III) et de Fe(III) ont été immobilisés dans la HMS synthétisée à partir de deux surfactants; la n-dodecylamine et la n-hexadecylamine dans le but de relier la structure du support à l'activité catalytique [50]. Ces auteurs ont rapporté que les catalyseurs à base de Mn et particulièrement MnP-HMS préparés à partir de l'hexadecylamine sont très performants dans l'époxydation du (Z)-cyclooctène et qu'ils restent de bons candidats pour l'application dans les études des métabolismes d'oxydation des médicaments et des pesticides.

Ti-HMS est testé dans l'époxydation du cyclohexène [51] et Cu-HMS dans celle du styrène [52]. Pour ce dernier, les auteurs ont noté une conversion du styrène de 99% et une sélectivité de 84% en oxyde de styrène attribuée à une dispersion homogène et uniforme des espèces actives Cu²⁺.

Ye et al. [53] ont suivi l'époxydation de l'huile de soja avec le tert-butyl hydroperoxyde (TBHP) en présence de Ti-HMS et Mn-HMS. Ils ont noté une grande conversion en présence de Ti-HMS mais une meilleure sélectivité est obtenue avec Mn-HMS (jusqu'à 82.9% pour Mn et 51.1% pour Ti). Ces auteurs ont rapporté que le titane et le manganèse ont bien été incorporés dans la matrice silicatée HMS et que dans les deux cas la structure est vermiculeuse et ont suggéré que Mn^{2+} et Mn^{3+} coexistent dans le solide Mn-HMS et Ti^{4+} dans le solide Ti-HMS.

✓ Dans la catalyse redox, Bhoware et al. [54] ont testé l'influence de la méthode de synthèse des catalyseurs sur l'activité catalytique dans l'oxydation de l'éthylbenzene en présence du TBHP. Pour cela, ils ont préparé Co-HMS par synthèse hydrothermale directe et Co/HMS par greffage post-synthèse. Ils rapportent que le cobalt est sous forme de Co^{2+} et en coordination tétraédrique. Les tests catalytiques ont révélé que Co-HMS préparé par synthèse directe est plus actif et plus stable que Co/HMS supporté. Martens et al. [55] ont incorporé Co^{2+} dans la HMS sur laquelle des groupements phényles ont été immobilisés à la surface du support par co-condensation et le catalyseur obtenu (CoPh-HMS) est efficace dans l'oxydation sélective du cyclohexane en présence de O_2 .

D'autres travaux ont rapporté la synthèse de Sn-HMS pour l'hydroxylation du benzène [56], Ti-HMS [57] et V-HMS [58]. Il est noté que ce dernier est plus actif dans l'oxydation du phénol, naphthalène et du cyclododécanol en présence de H_2O_2 ou du tert-butyl hydroperoxyde [58] en comparaison avec Ti-HMS [59].

Jia et al. [60] ont testé Ag-HMS dans l'oxydation sélective de l'alcool benzylique en phase gazeuse. Ils notent pour un rapport Si/Ag de 2.81%, une conversion totale de l'alcool et une sélectivité en benzaldehyde avoisinant 96% à la température de réaction de 583 K. Le taux du benzaldehyde obtenu avec Ag-HMS est supérieur à celui obtenu avec les matériaux M-HMS (M = Co, Ce, La, Cu, Sr, Cd, Ni, Mn, V, et Fe).

Ramírez-Garza et al. [61] ont testé dans l'oxydation de CO, le catalyseur Au/Fe-HMS dans lequel l'or supporté est introduit par la méthode de déposition-précipitation et ont rapporté que la réaction d'oxydation a lieu à l'interface entre les espèces cationiques de l'or et les sites ferriques.

4.2. Les matériaux SBA-n

Pour cette famille de matériaux, en plus des réactions citées ci-dessus, nous abordons également quelques exemples en catalyse acide étant donnée leur abondance.

- ✓ En hydrogénation du naphthalène, Ni/SBA-15 s'est avéré trois fois plus actif que Ni/MCM-41 [62]. Cette différence a été attribuée à la petite taille des particules Ni (25.4 Å) dans Ni/SBA-15 comparé à celle de Ni dans Ni/MCM-41 (33.8 Å). Ces auteurs ont également attribué la faible activité de Ni/MCM-41 à l'effondrement de la structure lors de la synthèse. Bhorali et al. [63] ont préparé récemment des nanoparticules de rhodium par réduction chimique du $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en présence du polyvinyl pyrrolidone puis immobilisé par imprégnation sur la silice SBA-15. Une conversion de 100% est obtenue dans la réaction d'hydrogénation d'hydrocarbures insaturés à température ambiante.
- ✓ En époxydation du styrène, Zhang et al. [64] ont préparé Ti-SBA-15 par synthèse directe en présence de NH_4F . Ils rapportent qu'il est actif et sélectif pour cette réaction et que la quantité de fluorures est un facteur déterminant pour la qualité du matériau puisqu'il influe sur le taux d'incorporation du titane dans la charpente silicatée.
- ✓ Dans la catalyse acide, l'aluminium a été très étudié dans le cas de ce support. A cet effet, Wang et al. [65] ont proposé une méthode simple et efficace pour la synthèse du matériau Al-SBA-15 en absence de traitement hydrothermal et d'acide minéral. Ils ont fait remarquer que l'utilisation des chlorures correspondant à l'acide comme précurseur peut générer une acidité convenable dans le milieu de synthèse. D'autres auteurs ont étudié la nature de la source d'aluminium en utilisant plusieurs type de sels; sulfate, nitrate, hydroxyde ou encore de l'isopropoxyde d'aluminium. Ce dernier semble la source de sel la plus intéressante selon Vinu et al. [66] conduisant à une meilleure incorporation, localisation et coordination d'Al dans les murs de la SBA-15. Ungureanu et al. [67] ont évalué les propriétés catalytiques du matériau Al-SBA-15 dans la tert-butylation du phénol et l'isomérisation de l'oxyde du styrène. Ces auteurs ont remarqué que le nombre de sites acides contrôle l'activité du matériau mais n'a pas cependant d'effet sur la sélectivité et que celle-ci est contrôlée par la distribution relative des sites acides. Récemment Zheng et al. [68] ont rapporté que la variété des sites acides dans Al-SBA-15 dépend d'une manière significative du rapport molaire Si/Al et que ce matériau présente une bonne activité

catalytique dans la réaction d'alkylation de Friedel-Crafts du 2,4-ditert-butylphénol avec l'alcool cinnamique.

Ma et al. [69] ont synthétisé Al/SBA-16 par greffage en présence de l'isopropoxyde d'aluminium comme source d'aluminium, engendrant ainsi des sites acides de Lewis et de Brønsted dans la matrice silicatée du matériau. Comparé au matériau Al/SBA-15, Al/SBA-16 s'est avéré plus performant dans la tert-butylation du phénol en raison des cavités dans sa mésosstructure qui pourrait rendre les sites actifs plus accessibles aux réactifs [69].

✓ Dans la catalyse redox, Dong et al. [70] ont synthétisé CuO/SBA-16 par deux voies différentes; La première par imprégnation classique et la seconde par imprégnation avec ajustement de pH. Ces auteurs ont montré que la seconde méthode a permis d'obtenir une meilleure dispersion de CuO et de meilleures propriétés redox. Récemment, des complexes de base de Schiff de Cu(II) ont été greffés sur la SBA-15 pour l'oxydation sélective en milieu aqueux de l'alcool benzylique en présence de H_2O_2 . Un taux de conversion de l'alcool de 98.5% et une sélectivité de 100% pour le benzaldéhyde sont obtenus et les auteurs préconisent son utilisation dans l'oxydation sélective pour d'autres alcools primaires [71].

Wu et al. [72] ont observé une grande activité et sélectivité dans l'oxydation sans solvant du cyclohexane par l'oxygène moléculaire en présence d'or supporté sur la SBA-15 et fonctionnalisé par le vinyl triéthoxysilane.

Wu et al. [73] ont synthétisé les matériaux Ti-Fe-SBA-15 et Ti-Fe-MCM-41 pour l'hydroxylation du styrène avec H_2O_2 . Ils ont montré que la conversion du styrène ainsi que la sélectivité pour le benzaldéhyde sont contrôlées par les quantités des espèces Fe et Ti présentes dans les échantillons.

Récemment, $LaFeO_3$ /SBA-15 a été testé pour la première fois dans l'oxydation des colorants organiques avec le peroxyde d'hydrogène [74]. Ce matériau semble posséder une grande capacité d'adsorption et de bonnes performances catalytiques attribuées selon ces auteurs à l'effet de synergie entre le support SBA-15 et $LaFeO_3$.

4.3. Les matériaux FSM-n

✓ Dans l'hydrogénation du cyclohexène, Garg et al. [75] ont comparé les activités de Mo, CoMo et NiMo supportés sur FSM-16 avec d'autres supports. Les résultats ont montré que l'activité catalytique est plus grande avec le support FSM-16 de 4-5, 2-4 et 2-2.5 fois qu'en présence des supports γ -Al₂O₃, SBA-15 et HMS respectivement.

✓ Dans la catalyse redox, l'oxydation du CO a été largement étudiée par le groupe de Fukuoka sur Pt/FSM-16 [76] ou sur des nano fils et des nanoparticules de palladium déposés dans les mésopores de la FSM-16 [77]. Dans cette dernière étude, les auteurs notent que les nano fils de Pd sont plus actifs dans l'oxydation de CO que les nanoparticules de Pd et attribuent ces résultats à la formation de sites actifs de Pd à la surface des nano fils. Dans ce même groupe, Araki et al. [78] ont introduit des nano fils d'or dans les mésopores de la FSM-16 par déposition chimique en phase vapeur du complexe AuMe₂(HFA) suivi d'une photo-réduction et ont montré que des nanoparticules d'or inférieure à 2 nm et hautement dispersés dans Au/FSM-16 possèdent une grande activité catalytique dans l'oxydation de CO.

Des complexes bis et tris (bipyridine) de ruthénium ont été greffés sur la FSM-16 pour la photo-oxydation du benzène en présence du peroxyde d'hydrogène [79]. Le matériau obtenu s'est révélé très actif sous irradiation-UV avec une sélectivité de 98% pour le phénol et selon un mécanisme radicalaire type Fenton.

4.4. Les matériaux JLU-n

Comparativement aux autres matériaux mésoporeux, il existe très peu de travaux d'application dans cette famille lié sans doute à leur nouveauté. Dans la synthèse de Fe-JLU-15, Du et al. [45] rapportent que le taux d'incorporation des espèces ferriques est relativement élevé comparativement à celui obtenu avec Fe-SBA-15. Testé dans la réaction de benzylation des composés aromatiques tels que le benzène, le toluène et l'éthylbenzène, Fe-JLU-15 s'est révélé très actif selon ces auteurs.

Yang et al. [80] ont examiné l'activité des catalyseurs Ti-JLU-20 dans l'hydroxylation du phénol et de 2,3,6-triméthylphénol par H₂O₂. Comparé au Ti-MCM-41, ces auteurs ont montré que la grande activité des catalyseurs Ti-JLU-20 est en rapport avec la stabilité des espèces titane tétracoordinées, attribuée à un haut degré de condensation des

murs mésoporeux. Ils notent également que la grande stabilité des espèces actives Ti dans ce matériau mésoporeux titanosilicaté est directement liée à la température élevée de synthèse utilisant des surfactants mixtes fluorés et hydrogénés.

Bachari et al. [81] ont synthétisé par la méthode d'irradiation par microonde le matériau Zn-JLU-15 pour la réaction d'acétylation en phase liquide du 1,2-dimethoxybenzene en présence de l'anhydride acétique.

Références bibliographiques

- [1] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- [2] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, *Nature* 359 (1992) 710.
- [3] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- [4] A.Taguchi, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.* 77 (2005) 1.
- [5] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurthy, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B.F. Chmelka, *Science* 261 (1993), 1299.
- [6] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *Chem. Commun.* (1993) 680.
- [7] P.T. Tanev, M. Chibwe, T.J. Pinnavaia, *Nature* 368 (1994) 321.
- [8] A.C. Voegtlin, F. Ruch, J.L. Guth, J. Patarin, L. Huve, *Micropor. Mesopor. Mater.* 9 (1997) 95.
- [9] G.S. Attard, J.C. Glyde, C.G. Göltner, *Nature* 378 (1995) 366.
- [10] R. Ryoo, J. Man Kim, *Chem. Commun.* (1995) 711.
- [11] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024.
- [12] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G.D. Stucky. *Science* 279 (1998) 548.
- [13] C. Chen, H. Li, M. E. Davis, *Micropor. Mater.* 2(1) (1993) 17.
- [14] N. Coustel, F. Di Renzo, et F. Fajula, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* N° 8 (1994) 967.
- [15] S. Hitz et R. Prins, *J. Catal.* 168 (2) (1997) 194.
- [16] S. Förster, B. Berton, H.P. Hentze, E. Krämer, M. Antonietti, P. Lindner, *Macromolecules* 34 (2001) 4610.
- [17] C.G. Göltner, B. Berton, E. Krämer and M. Antonietti, *Adv. Mater.* 11 (1999) 39.
- [18] H.P. Hentze, E. Kramer, B. Berton, S. Forster, M. Antonietti, M. Dreja, *Macromolecules* 32 (1999) 5803.
- [19] J.M. Kim, Y. Sakamoto, Y.K. Hwang, Y.-U. Kwon, O. Terasaki, S-E. Park, G.D. Stucky, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 2552.

- [20] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 45 (2006) 3216.
- [21] P. T. Tanev, T. J. Pinnavia, *Science*, 267 (1995) 865.
- [22] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2068.
- [23] S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavia, *Angew. Chem. Int. Ed.* 35 (1996) 1102.
- [24] Q. Huo, D. Margolese, U. Ciesla, J. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* 368 (1994) 317.
- [25] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth, G.D. Stucky, *Chem.Mater.* 6 (1994) 1176.
- [26] Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1147.
- [27] R. Zana, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 123 (1997) 27.
- [28] C. Sonwane, P. J. Ludovice, *J. Molecular Catal. A: Chem.* 238 (1) (2005) 135.
- [29] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, F. Fajula, *Langmuir* 17 (26) (2001) 8328.
- [30] T. Benamor, L. Michelin, B. Lebeau, C. Marichal, *Micropor. Mesopor. Mater.* 147 (2012) 334.
- [31] T. Benamor, L. Vidal, B. Lebeau, C. Marichal, *Micropor. Mesopor. Mater.* 153 (2012), 100.
- [32] G. Øye, J. Sjöblom, M. Stöcker, *Adv. Colloid Interface Sci.* 89-90 (2001) 439.
- [33] T. Yanasigawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63 (1990) 988.
- [34] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *Stud. Surf. Sci. catal.* 84 (1994) 125.
- [35] S. Inagaki, A. Koiwai, N. Suzuki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 69 (5) (1996) 1449.
- [36] T. Ishikawa, M. Matsuda, A. Yasukawa, K. Kandori, S. Inagaki, T. Fukushima, S. Kondo, *J. Chem. SOC. Faraday Trans.* 92(11) (1996) 1985.
- [37] T. Yamamoto, T. Tanaka, T. Funabiki, S. Yoshida, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 5830.
- [38] P.D.I. Fletcher, *Specialist Surfactants*. Ed D. Robb, Chap 5 (1997) 104.
- [39] Y. Han, D. Li, L. Zhao, J. Song, X. Yang, N. Li, Y. Di, C. Li, S. Wu, X. Xu, X. Meng, K. Lin, F. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 3633.
- [40] D. Li, J. Song, L. Zhao, X. Xu, Y. Di, F. Xiao, *Chem. Eur. J.* 10 (2004) 5911.
- [41] X. Meng, Y. Di, D. Jiang, S. Li, F. Xiao, *Chem. Mater.* 16 (2004) 5518.

- [42] Y. Di, X. Meng, S. Li, F. Xiao, *Micropor. Mesopor. Mater.* 82 (2005) 121.
- [43] J. Esquena, C. Rodriguez, C. Solans, H. Kunieda, *Micropor. Mesopor. Mater.* 92 (2006) 212.
- [44] C. Li, Y. Wang, Y. Guo, X. Liu, Y. Guo, Z. Zhang, Y. Wang, G. Lu, *Chem. Mater.* 19 (2007) 173.
- [45] Y. Du, S. Li, Y. Ji, Y. Zhang, F. Liu, Q. Gao, F. Xiao, *Catal. Today* 131 (2008) 70.
- [46] A. Tuel, S. Gontier, *Chem. Mater.* 8 (1996) 114.
- [47] K. Fuku, T. Sakano, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 16243.
- [48] A. Yin, X. Guo, W-L. Dai, H. Li, K. Fan, *Appl. Catal. A: Gen.* 349 (2008) 91.
- [49] P. Castaño, T.A. Zepeda, B. Pawelec, M. Makkee, J.L.G. Fierro, *J. Catal.* 267 (2009) 30.
- [50] L.B. Bolzon, H.R. Airoldi, F.B. Zanardi, J.G. Granado, Y. Iamamoto, *Micropor. Mesopor. Mater.* 168 (2013) 37.
- [51] L-X. Feng, X-Z. Hong, G-H. Xin, C-Q. Ling, *Sci. China. Chem.* 53 (2010) 1337.
- [52] X. Lu, Y. Yuan, *Appl. Catal. A: Gen.* 365 (2009) 180.
- [53] X. Ye, P. Jiang, P. Zhang, Y. Dong, C. Jia, X. Zhang, H. Xu, *Catal. Lett.* 137 (2010) 88.
- [54] S.S. Bhoware, S. Shylesh, K.R. Kamble, A.P. Singh, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 255 (2006) 123.
- [55] C. Chen, L. Zhou, Q. Zhang, H. Ma, H. Miao, J. Xu, *Nanotechnology* 18 (2007) 215603.
- [56] T.M. Abdel-Fattah, T.J. Pinnavaia, *Chem. Commun.* (1996) 665.
- [57] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *Micropor. Mater.* 9 (1997) 173.
- [58] J.S. Reddy, P. Liu, A. Sayari, *Appl. Catal. A: Gen.* 148 (1996) 7.
- [59] J.S. Reddy, A. Sayari, *Chem. Commun.* (1995) 2231.
- [60] L. Jia, S. Zhang, F. Gu, Y. Ping, X. Guo, Z. Zhong, F. Su, *Micropor. Mesopor. Mater.* 149 (2012) 158.
- [61] R.E. Ramírez-Garza, B. Pawelec, T.A. Zepeda, A. Martínez-Hernández, *Catal. Today* 172 (2011) 95.
- [62] R. Gomez-Reynoso, J. Ramirez, R. Nares, R. Luna, F. Murrieta, *Catal. Today* 107-108 (2005) 926.

- [63] N. Bhorali, J. Nath Ganguli, *Catal. Lett.* 143 (2013) 276.
- [64] W-H. Zhang, J. Lu, B. Han, M. Li, J. Xiu, P. Ying, C. Li, *Chem. Mater.* 14 (2002) 3413.
- [65] J. Wang, Q. Liu, *Solid State Commun.* 148 (2008) 529.
- [66] A. Vinu, V. Murugesan, W. Bohlmann, M. Hartmann, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 11496.
- [67] A. Ungureanu, B. Dragoi, V. Hulea, T. Cacciaguerra, D. Meloni, V. Solinas, E. Dumitriu, *Micropor. Mesopor. Mater.* 163 (2012) 51.
- [68] X. Zheng, B. Dong, C. Yuan, K. Zhang, X. Wang, *J. Porous. Mater.* 20 (2013) 539.
- [69] J. Ma, L. Qiang, J. Wang, D. Tang, X. Tang, *Catal. Lett.* 141 (2011) 356.
- [70] Y. Dong, F. Yuan, Y. Zhu, L. Zhao, Z. Cai, *Front. Chem. Eng. China*, 2(2) (2008) 150.
- [71] P. Wang, Z. Dong, Y. Lei, Y. Du, H. Li, H. Yang, Y. Nie, J. Ma, *J. Porous. Mater.* 20 (2013) 277.
- [72] P. Wu, P. Bai, K. P. Loh, X.S. Zhao, *Catal. Today* 158 (2010) 220.
- [73] Y. Wu, Y. Zhang, J. Cheng, Z. Li, H. Wang, Q. Sun, B. Han, Y. Kong, *Micropor. Mesopor. Mater.* 162 (2012) 51.
- [74] Ping Xiao, J. Hong, T. Wang, X. Xu, Y. Yuan, J. Li, J. Zhu, *Catal. Lett.* 143 (9) (2013) 887.
- [75] S. Garg, T. Bhaskar, K. Soni, G. M. Kumaran, A. Muto, Y. Sakata, G.M. Dhar, *Chem. Commun.* (2008) 5310.
- [76] A. Fukuoka, J.I. Kimura, T. Oshio, Y. Sakamoto, M. Ichikawa, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 10120.
- [77] A. Fukuoka, H. Araki, Y. Sakamoto, S. Inagaki, Y. Fukushima, M. Ichikawa, *Inorganica Chimica Acta* 350 (2003) 371.
- [78] H. Araki, A. Fukuoka, Y. Sakamoto, S. Inagaki, N. Sugimoto, Y. Fukushima, M. Ichikawa, *J. Molec. Catal. A: Chem.* 199 (2003) 95.
- [79] K. Fujishima, A. Fukuoka, A. Yamagishi, S. Inagaki, Y. Fukushima, M. Ichikawa, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 166 (2001) 211.
- [80] X. Yang, Y. Han, K. Lin, G. Tian, Y. Feng, X. Meng, Y. Di, Y. Du, Y. Zhang, F-S. Xiao, *Chem. Commun.* (2004) 2612.
- [81] K. Bachari, R. Chebout, M. Lamouchi, *Arabian Journal of Chemistry* (2012).

II. LE PHÉNOL ET LE TRAITEMENT DES EFFLUENTS AQUEUX

Le développement continu de nouvelles technologies et la production de masse sont à l'origine de déversement de diverses substances chimiques toxiques dans le milieu naturel. Certains polluants organiques sont très stables et donc difficiles à dégrader, d'autres ne se dégradent que partiellement et conduisent, au cours de leur traitement, à des composés intermédiaires très stables pouvant avoir un effet plus toxique que les polluants de départ [1].

C'est la raison pour laquelle des technologies plus efficaces, capables de dégrader des polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles, ont été développées. Les composés phénoliques représentent un réel problème dans les eaux polluées. La faune et la flore sont les principales cibles des effluents industriels rejetant du phénol et la très forte toxicité de ce dernier oblige à un traitement efficace des eaux rejetées.

Le choix d'un traitement dépend de la concentration et du débit de matière organique pour le traitement des eaux urbaines mais aussi de la nature des produits organiques polluants pour les eaux industrielles. Il existe plusieurs procédés de traitement pouvant être classés en quatre catégories sachant qu'un même rejet est souvent soumis en série à plusieurs de ces traitements.

1. Procédés de traitement des effluents aqueux

1.1. Traitements physiques

Les traitements physiques utilisent des techniques séparatives pour éliminer les solides en suspension, les liquides non miscibles ou des polluants organiques dissous. Les méthodes physiques sont nombreuses telles que la décantation, la sédimentation, la floculation, la filtration (sur sable ou sur membranes), la flottation, l'extraction et l'adsorption. Cette dernière est particulièrement utilisée en traitement des eaux sur certains solides ; zéolithes [2], charbons actifs [3], ou sur des résines [4]. Les traitements physiques présentent l'avantage d'être basés sur des principes simples mais leur inconvénient réside dans le fait que leur application se restreint à un simple déplacement de la pollution d'un milieu à un autre.

1.2. Traitements thermiques

Le procédé thermique le plus employé industriellement est l'incinération. Cependant, ce procédé génère de fortes dépenses énergétiques et reste limité au traitement d'effluents fortement concentrés en matières organiques ($\text{DCO} > 200 \text{ g/L}$) dont la combustion compense au mieux l'énergie de vaporisation de l'eau [5]. L'inconvénient majeur de cette technique est qu'elle génère en plus des déchets solides (cendres), des fumées toxiques contenant des NO_x , des SO_x et des dioxines nécessitant la mise en place d'un dispositif de traitement des fumées émises.

1.3. Traitements biologiques

Ces traitements utilisent des microorganismes pour la dégradation des contaminants et comprennent notamment les procédés anaérobiques et aérobiques (boue activée, lagunage, lit bactérien). Leur faible coût opératoire lié à leur faible consommation énergétique est un grand avantage. De plus ils peuvent détruire la plupart des composés carbonés présents sous forme soluble tels que les sucres, graisses, protéines, etc., pour lesquels les procédés physico-chimiques sont souvent peu efficaces, coûteux ou difficiles à mettre en œuvre. Néanmoins, les procédés biologiques ne peuvent pas être utilisés sur certains polluants au-delà d'une concentration seuil, sous peine d'une inhibition de l'activité microbienne voire d'une destruction des microorganismes pour les composés les plus toxiques. Des travaux ont montré que les composés phénolés peuvent inhiber la croissance des micro-organismes présents dans les boues activées à partir d'une concentration de 400 mg/L [6].

1.4. Traitements chimiques

L'oxydation chimique est une voie préconisée lorsque les concentrations de polluants sont assez faibles et que la quantité d'oxydant requise n'est donc pas très importante. Ces procédés présentent certains inconvénients qui freinent leur utilisation, comme un coût élevé, mais également pour certains, une minéralisation assez faible due aux réactions secondaires qui consomment l'oxydant. Plusieurs méthodes d'oxydation en phase liquide peuvent être distinguées selon les oxydants, les catalyseurs et les conditions opératoires sélectionnés.

Le choix d'un oxydant chimique pour dégrader des composés organiques dans des effluents aqueux est que celui-ci ne doit pas être plus nocif que les composés à éliminer. Ainsi, il sera impératif d'employer un composé qui forme un couple redox avec l'eau, en

l'occurrence l'ozone, le peroxyde d'hydrogène ou l'oxygène moléculaire. Parmi ces oxydants, l'oxygène s'il montre un pouvoir oxydant plus faible que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène, il présente l'avantage d'être le plus répandu et le plus économique.

Deux principaux types de procédés peuvent être distingués : les procédés d'Oxydation Voie Humide (OVH) et les Procédés d'Oxydation Avancés (POA). Dans le premier cas, c'est le l'oxygène moléculaire qui est employé comme oxydant alors que dans le second, les agents oxydants peuvent-être l'ozone, le peroxyde d'hydrogène ou des espèces activées par des rayonnements. Ces deux procédés et particulièrement les POA en présence du peroxyde d'hydrogène seront détaillés dans le cas du phénol dans ce chapitre.

1.5. Procédés hybrides

Chaque traitement présente des avantages et des limites. Ainsi, un traitement unique peut difficilement suffire à dépolluer un effluent généralement constitué d'un mélange de polluants d'origines diverses. L'hybridation des procédés existants permet de bénéficier de leurs avantages respectifs tel le nouveau procédé ADOX combinant l'adsorption et l'oxydation catalytique en voie humide dans un seul et même réacteur [7].

2. Procédés d'oxydation chimique

2.1. Oxydation Voie Humide (OVH)

Parmi les différents procédés d'oxydation chimique, les procédés d'Oxydation Voie Humide (OVH ou WAO pour Wet Air Oxidation) apparaissent comme des techniques de choix pour le traitement des eaux usées à forte teneur en composés toxiques et peu biodégradables. Ces procédés peuvent être subdivisés en trois catégories : l'Oxydation Voie Humide Thermique (OVHT), l'Oxydation Voie Humide Supercritique (OVHS) et l'Oxydation Voie Humide Catalysée (OVHC). Seule cette dernière sera détaillée principalement dans le cas du phénol. Dans tous les cas, les polluants organiques sont dégradés selon un mécanisme radicalaire par l'oxygène moléculaire dissous dans la phase aqueuse. Ce procédé a lieu à des pressions élevées (de 20 à 250 bar) pour augmenter la solubilité de l'oxygène dans la solution aqueuse et pour garder l'eau dans la phase liquide, et à des températures élevées (de 160 à 300°C) pour augmenter la vitesse de la réaction.

L'oxydation peut être totale ou partielle jusqu'à réduction de la teneur en composés organiques et de la toxicité de l'effluent. Bien que le degré d'oxydation dépende des conditions du procédé, des composés de faibles masses moléculaires réfractaires à l'oxydation totale s'accumulent souvent dans le milieu réactionnel [8].

2.2. Oxydation Voie Humide Catalysée (OVHC)

Le recours à des systèmes catalytiques permet d'améliorer l'efficacité des procédés OVH avec des modes opératoires plus doux et donc des systèmes plus attractifs économiquement.

L'emploi de catalyseurs permet également d'améliorer l'élimination des composés réfractaires à l'oxydation. De nombreux catalyseurs homogènes et hétérogènes ont été développés. Si les catalyseurs homogènes s'avèrent très efficaces, leur utilisation implique une étape supplémentaire de précipitation afin de les soustraire de l'effluent traité [9]. Malgré une activité souvent inférieure à celle des catalyseurs homogènes [10], les catalyseurs hétérogènes sont facilement séparables du milieu et offrent de réelles perspectives industrielles. A cet effet, de nombreux catalyseurs hétérogènes ont été mis au point à partir de métaux nobles ou non, sous leur forme métallique ou sous leur forme oxyde.

De nombreuses études ont été consacrées à l'oxydation de composés modèles, tels que le phénol et ses dérivés, les acides carboxyliques de faible poids moléculaire, les composés organiques azotés et l'ammoniac.

Dans le procédé OVHC (en anglais CWAO : Catalytic Wet Air Oxidation), les composés organiques sont oxydés en dioxyde de carbone et eau à des températures et des pressions relativement plus basses que le procédé OVH (moins de 200°C et 100 bar) et des composés inorganiques oxydables tels que le cyanure et l'ammoniaque peuvent être détruits [7]. L'OVHC présente une efficacité bien plus grande que l'OVH. Gomez et al. [11] ont obtenu en oxydation de l'aniline une conversion totale de celle-ci après 60 min en présence d'un catalyseur platine supporté mais seulement environ 40% de conversion après 120 min sans catalyseur dans les mêmes conditions opératoires.

Le procédé OVHC est particulièrement adapté économiquement pour le traitement d'effluents fortement contaminés (DCO de 10 à 100 g/L) ou contenant des composés non biodégradables ou toxiques pour le traitement biologique.

2.3. Procédés d'Oxydation Avancée (POA)

En règle générale, les techniques de traitement de l'eau reposent principalement sur les phénomènes d'oxydation. Les procédés de l'Oxydation Avancée (POA) se sont avérés très appropriés pour le traitement des effluents contenant des composés réfractaires, toxiques ou non-biodégradables. Ces techniques capables de minéraliser des polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles utilisent des oxydants plus réactifs que l'oxygène (tels que l'ozone, le peroxyde d'hydrogène etc.). Ces procédés restent restreints au traitement des effluents dilués ($\text{DCO} < 5 \text{ g/L}$) et qui ne nécessitent pas l'apport de grandes quantités d'agent oxydant [5] à cause de leur coût élevé [12, 13]. Une large gamme de procédés d'oxydation avancée est disponible :

- procédés d'oxydation chimiques utilisant le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et l'ozone combinés, l'eau de Javel, le réactif de Fenton etc.
- procédés d'oxydation activée par les UV (photocatalyse), les ultrasons ou la radiolyse gamma
- procédés UV améliorés tel que UV/Ozone, UV/Peroxyde d'hydrogène, ou UV/Air.

3. Oxydation Voie Humide Catalysée du phénol

3.1. Phénol : une molécule modèle

Le phénol est un composé aromatique hydroxylé dit monohydrique se présentant à température ambiante et à la pression atmosphérique sous forme d'un solide cristallin de couleur blanche. Il constitue la matière première dans la synthèse d'une large variété de substances (nylon, résines, teintures, pesticides, médicaments, etc.) et il est aussi utilisé au cours de divers procédés de fabrication (laques, adhésifs, durcisseurs, dissolvants pour peintures, etc.). Il se retrouve de ce fait dans la plupart des procédés chimiques impliquant des produits organiques aromatiques, notamment l'industrie du papier et du coton, les usines de plastiques ou de charbon et les raffineries pétrochimiques. Il sera ainsi présent dans tout les effluents des industries qui le synthétisent ou l'emploient [14].

C'est un composé extrêmement toxique pour de nombreux organismes et résiste à la biodégradation. Il est impossible de traiter par voie biologique un effluent présentant plus de 70 mg/L de phénol, valeur amplement dépassée dans la plupart des rejets industriels [14]. Le phénol est rapidement absorbé par voie cutanée et peut causer de graves brûlures au contact

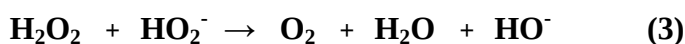
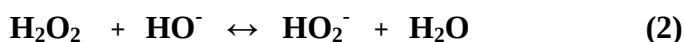
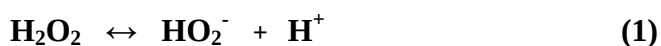
de la peau ou des yeux. Une surexposition peut provoquer un coma et l'ingestion de 1 g de phénol est mortelle pour l'être humain. Un rapport sur la toxicité des substances chimiques établi en 1983 par Tatken et lewis, fait part que des expositions au phénol de 96 heures à des concentrations comprises entre 10 et 100 ppm sont considérées comme létales pour la plupart des espèces marines.

3.2. Peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène possède un important pouvoir oxydant même à température ambiante. Sa décomposition entraîne la formation de radicaux hydroxyles $\text{HO}^\bullet$ qui ont un potentiel d'oxydation plus élevé. Sa décomposition dépend essentiellement du pH du milieu réactionnel et peut être activé afin d'augmenter son efficacité.

3.2.1. Réactivité du peroxyde d'hydrogène

En milieu basique, le caractère faiblement acide de H_2O_2 (équation 1) le fait réagir avec les ions hydroxyles présent (équation 2) pour former l'anion perhydroxyde (HO_2^-). Ce dernier réagit à son tour avec une autre molécule de peroxyde d'hydrogène en formant l'eau et l'oxygène moléculaire (équation 3).



En milieu acide, le peroxyde d'hydrogène est plus stable du fait que l'équilibre de l'équation 1 se déplace vers la gauche. Quant le milieu réactionnel contient un substrat plus nucléophile que H_2O_2 (acide, alcool, acétone), le substrat est protoné. Il se forme alors un nouvel intermédiaire électrophile qui va réagir avec le peroxyde d'hydrogène.

3.2.2. Décomposition du peroxyde d'hydrogène

La décomposition de H_2O_2 peut avoir lieu selon un mécanisme hétérolytique ou bien homolytique. Ce dernier mécanisme conduit à la formation de radicaux perhydroxyles $\text{HO}_2^\bullet$ ou hydroxyles $\text{HO}^\bullet$. Le pouvoir oxydant des radicaux $\text{HO}^\bullet$ (2.8 V) est supérieur à celui de H_2O_2 (1.78 V). Ces radicaux sont très réactifs avec la plupart des composés organiques.

La décomposition du peroxyde d'hydrogène par un mécanisme homolytique peut-être activée par des espèces métalliques. Sachant que le peroxyde d'hydrogène est un amphotère redox, il sera décomposé en fonction des propriétés oxydo-réductrices du métal utilisé selon les réactions suivantes :



3.3. Facteurs influençant la réaction d'oxydation du phénol

La connaissance des phénomènes survenant au cours d'une réaction ainsi que les différents paramètres influençant la cinétique de cette dernière, sont nécessaires à la sélection des catalyseurs et des conditions opératoires les plus adaptées. Ils existent beaucoup de travaux en oxydation du phénol liés à l'optimisation des meilleures conditions opératoires.

- L'augmentation de la concentration en phénol accélère la conversion de ce dernier néanmoins des concentrations trop élevées nuisent à l'activité catalytique [15], ce que certains auteurs [16] attribuent à l'adsorption de nombreuses espèces carbonées limitant l'accès aux sites actifs.
- Dans l'OVHC du phénol, l'augmentation de la température a un effet bénéfique sur les cinétiques d'oxydation conformément à l'équation d'Arrhenius. En plus d'accélérer la réaction, l'augmentation de la température a aussi pour but de limiter l'accumulation d'intermédiaires réfractaires à l'oxydation.
- L'augmentation de la vitesse de dégradation du phénol avec la concentration en catalyseur a été souvent signalée par divers auteurs [16,17]. Cependant, l'influence de ce paramètre est plus complexe puisque le catalyseur favorise à la fois l'initiation et la terminaison des radicaux libres [18,19]. Un accroissement de sa concentration accélère, simultanément, ces deux types de réaction et à plus forte concentration du catalyseur, la consommation des radicaux peut devenir importante au point de limiter la vitesse de conversion du phénol et, par conséquent, il existe une concentration optimale en catalyseur [20].
- L'acidité du milieu a également une influence considérable sur la cinétique de l'oxydation du phénol, elle modifie le chemin réactionnel et par conséquent les sélectivités. Divers auteurs [21,22] ont obtenu, en présence de catalyseurs à base d'oxydes métalliques, de

meilleures performances catalytiques en milieu acide qu'en milieu alcalin. Cependant, les composants actifs de ces catalyseurs peuvent passer aisément en solution à des pH acides et de ce fait contribuer à son activité. D'autres auteurs [23] ont abouti à des conclusions différentes selon lesquelles l'oxydation du phénol pourrait être réalisée à un pH de 7-8. Les espèces carbonates utilisées pour tamponner le milieu seraient capables selon ces auteurs de réagir avec certains radicaux, modifiant le chemin réactionnel et empêchant la formation d'intermédiaires toxiques. De même Fortuny et al. [24] ont observé, dans un réacteur à lit fixe, qu'un milieu basique permettait de limiter la dissolution des espèces actives du catalyseur et, ainsi obtenir de meilleures performances. Cependant l'étude ne tient pas compte de l'éventuelle influence des réactifs employés pour ajuster ou tamponner l'acidité du milieu. Ceci nous conduit à introduire un autre facteur important dans l'OVHC du phénol, à savoir la désactivation des catalyseurs. Toutefois nous nous limiterons ici au mode de désactivation pouvant avoir lieu uniquement dans le cas de l'oxydation du phénol en phase aqueuse.

- La lixiviation des composants actifs d'un catalyseur hétérogène est la principale cause de désactivation rencontrée dans les réactions en phase liquide et générant de ce fait souvent une pollution secondaire. Les métaux sont particulièrement sensibles à ce mode de désactivation. Beaucoup d'auteurs ont mis en œuvre des modes de synthèse de catalyseurs dans le but de stabiliser ces métaux en utilisant leur forme oxydes ou encapsulés dans des zéolithes ou des argiles [25]. Malgré de nombreux efforts, les différents travaux publiés montrent souvent le passage de ces métaux à des taux différents en solution. En fait, les conditions opératoires de l'OVHC elles mêmes à savoir une acidité induite par la formation d'acides carboxyliques lors de l'oxydation des composés organiques et une température élevée favorisent le passage des espèces métalliques en solution. Hamoudi et al. [16] ont observé en OVHC du phénol en présence de $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2$, que les quantités de manganèse dissous augmentaient avec la température de la réaction. De plus le cuivre [26, 27] ainsi que le manganèse [28, 29] supporté sur charbon actif semblent très peu résistants en OVHC du phénol à la désactivation par lixiviation.

Les catalyseurs à base de métaux nobles sont considérablement plus résistants à ce type de désactivation [16,24]. Dans les rares cas où une perte de métal a pu être constatée, elle était due à la dissolution du support. En effet, Stüber et al. [30] confortent cette hypothèse dans l'OVHC du phénol et de ces dérivés en présence de Pt, Pd et Ru supporté sur charbon actif. La stabilité du ruthénium supporté est également rapportée par Duprez et al. [29] sur charbon actif et par Wang et al. [31] sur des pellets en cérine-zircone.

- La formation d'un dépôt carboné limitant l'accès des réactifs aux sites actifs est une autre raison de désactivation des catalyseurs solides en OVHC. Ce phénomène se déroule parallèlement à la minéralisation des polluants organiques et se produit principalement en présence de composés aromatiques comme le phénol qui ont tendance à se polymériser. Dans certains cas, la présence d'espèces adsorbées est visible à l'œil nu et se traduit par un brunissement du catalyseur [32]. Si la formation d'une phase adsorbée inhibant la réaction est un fait connu dans l'OVHC du phénol, peu de travaux se sont intéressés à la composition de cette phase ou à l'effet des espèces polymériques sur le comportement du catalyseur. Cependant dans de nombreuses études [15,19], les auteurs confirment l'absence de désactivation des catalyseurs en effectuant plusieurs cycles successifs de réaction.

Contrairement à la lixiviation, la désactivation par déposition de composés organiques sur la surface catalytique concerne non seulement les métaux [33] et les oxydes métalliques mais aussi les métaux nobles supportés [30,19, 34]. Keav et al. [35] ont observé une diminution de l'activité au cours de la réaction d'OVHC du phénol sur des catalyseurs à base de ruthénium et de platine supportés sur cérine et cérine dopée. Ils attribuent cette désactivation au blocage des sites actifs sur la totalité de la surface catalytique par une couche d'espèces adsorbée et identifiée par GC-SM et CLHP-SM. Ils suggèrent que cette couche est due vraisemblablement, selon un mécanisme radicalaire, à la condensation du phénol avec des produits de son oxydation incomplète.

3.4. Mécanisme réactionnel de l'oxydation du phénol

Il est connu que la réaction d'oxydation du phénol est autocatalytique et procède selon un mécanisme impliquant des radicaux libres [18,15]. Ce phénomène a été confirmé par l'inhibition de la réaction en présence de piègeurs de radicaux, telles que la diphenylamine, la N-méthylaniline [18] et le t-butanol [36].

Le mécanisme d'oxydation du phénol comprend de nombreuses réactions élémentaires et fait intervenir une multitude d'intermédiaires stables et d'espèces radicalaires. Les étapes d'initiation, de propagation et de terminaison radicalaires ainsi que les équations cinétiques correspondantes ont été décrites en 1974 par Sadana et Katzer [18]. Ces derniers suggèrent que l'étape de terminaison aurait lieu à la fois dans la phase liquide et sur la surface du catalyseur. D'autres auteurs [15,37] ont rapporté que l'ouverture du cycle aromatique constituerait l'étape limitante de la réaction.

La figure I.II.3.4.1 représente un schéma simplifié de l'oxydation du phénol. Plusieurs schémas réactionnels ont été proposés dans la littérature pour modéliser l'OVHC du phénol. Ils sont en grande majorité des adaptations simplifiées du modèle de Devlin et Harris [38], conformément aux composés majoritairement détectés dans chacune des études concernées. Santos et al. [39] ont résumé quelques modèles proposés auparavant sur la figure I.II.3.4.2. Globalement, ces schémas s'accordent sur les premiers intermédiaires formés (hydroquinone, catéchol et benzoquinone) et diffèrent par les voies de dégradation de ces espèces en acides carboxyliques.

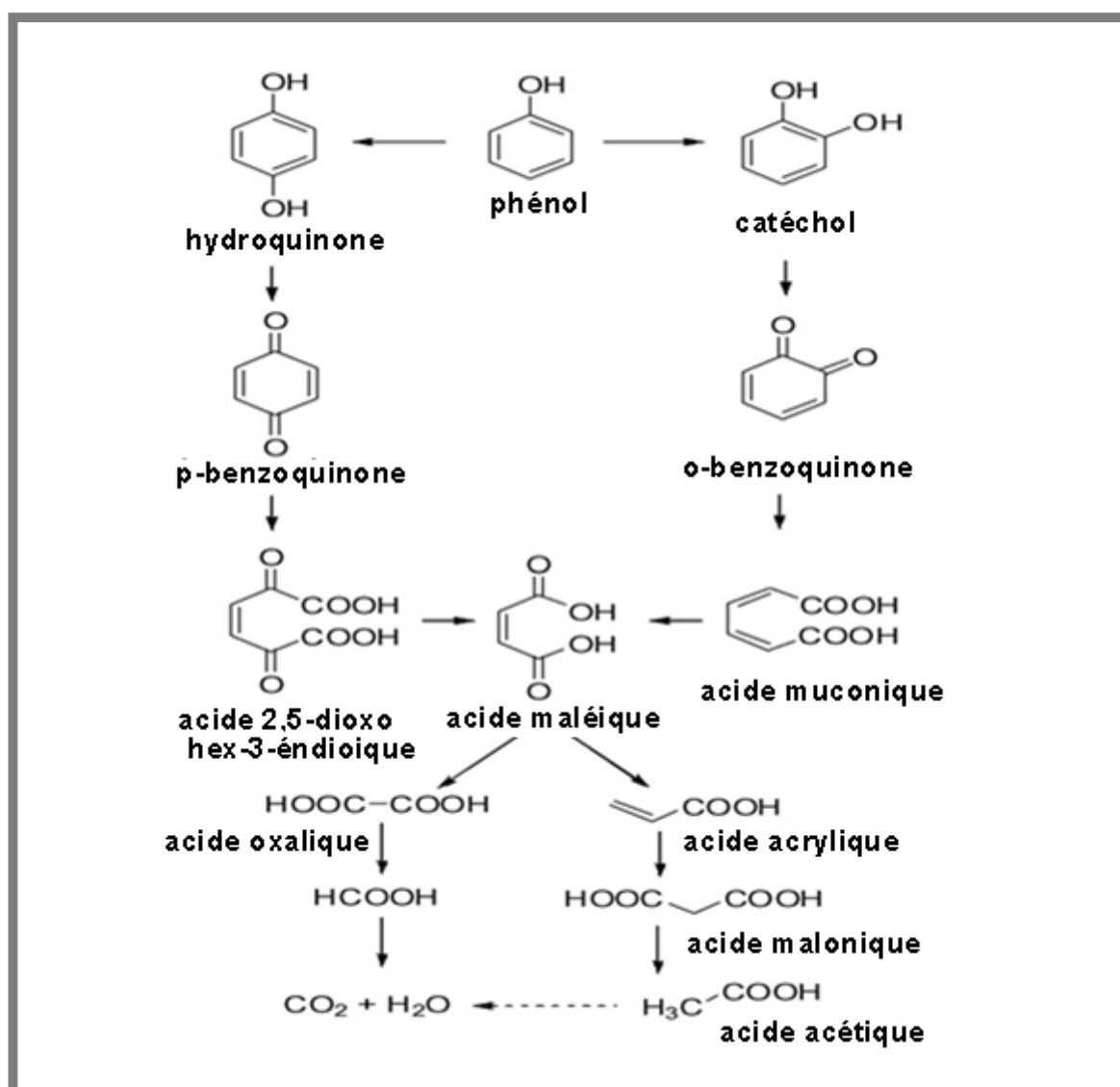


Figure I.II.3.4.1 : Schéma simplifié de l'oxydation du phénol.

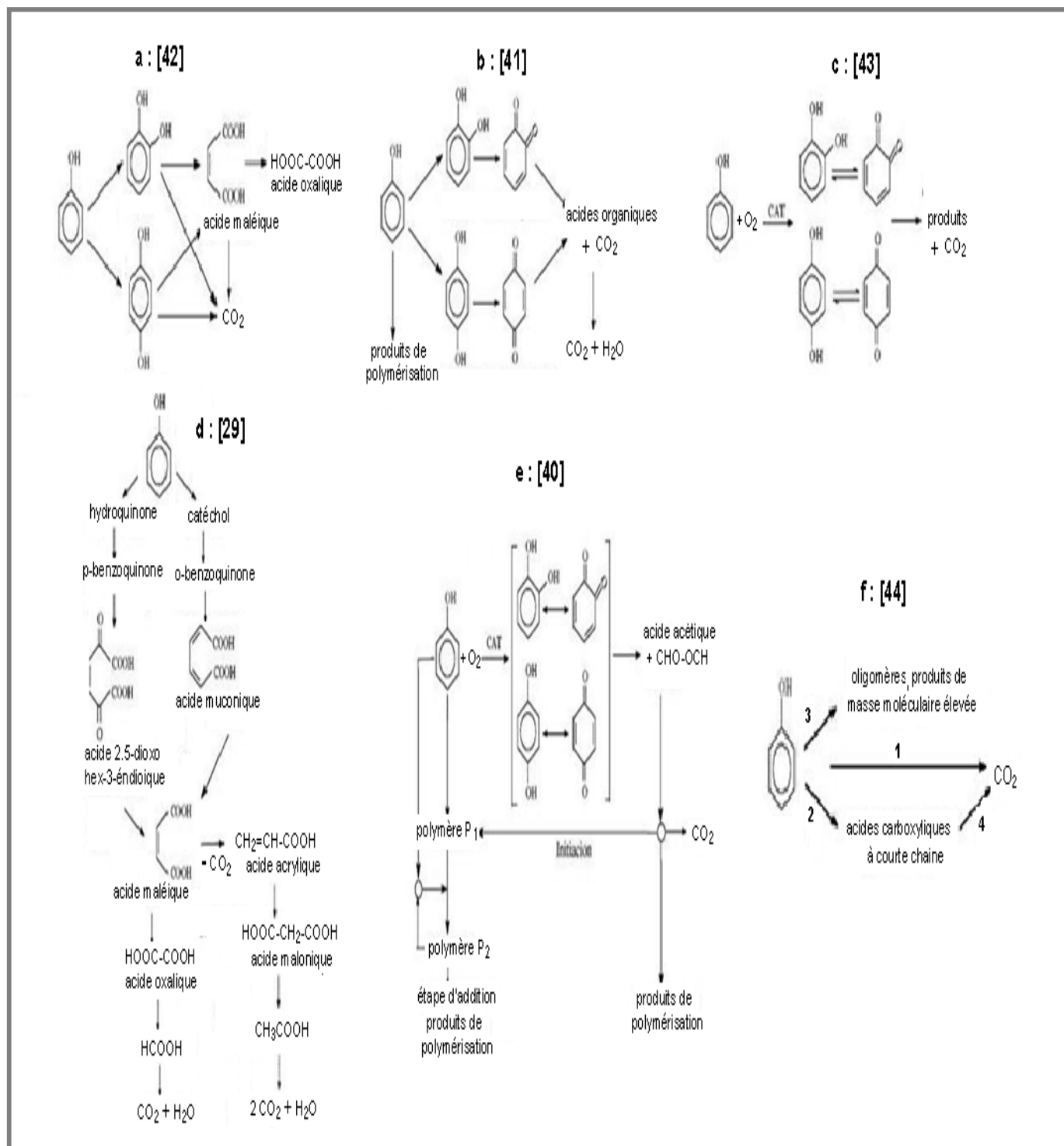


Figure I.II.3.4.2 : Schéma réactionnel de l'oxydation du phénol en phase aqueuse proposé dans la littérature et adapté de [39]

Il faut tout de même noter que peu de ces modèles prennent compte de la formation d'espèces polymériques. Ces dernières ont été citées exceptionnellement par Levec et Pintart [40] qui ont inclus dans leur modèle la formation de polymères. Ces derniers sont issus selon ces auteurs, de la polymérisation du glyoxal seul ou de la polymérisation progressive du glyoxal avec le phénol (Figure I.II.3.4.2 modèle e). Alexandre et al. [41] ont également rajouté à leur schéma réactionnel une étape de polymérisation directe du phénol (Figure I.II.3.4.2 modèle b).

Quintanilla et al. [45] ont proposé un schéma réactionnel, en OVHC du phénol en présence du fer supporté sur charbon actif, dans lequel le phénol est consommé par deux réactions différentes : l'hydroxylation ou la carboxylation pour donner respectivement l'hydroquinone ou l'acide 4- hydroxybenzoïque (Figure I.II.3.4.3).

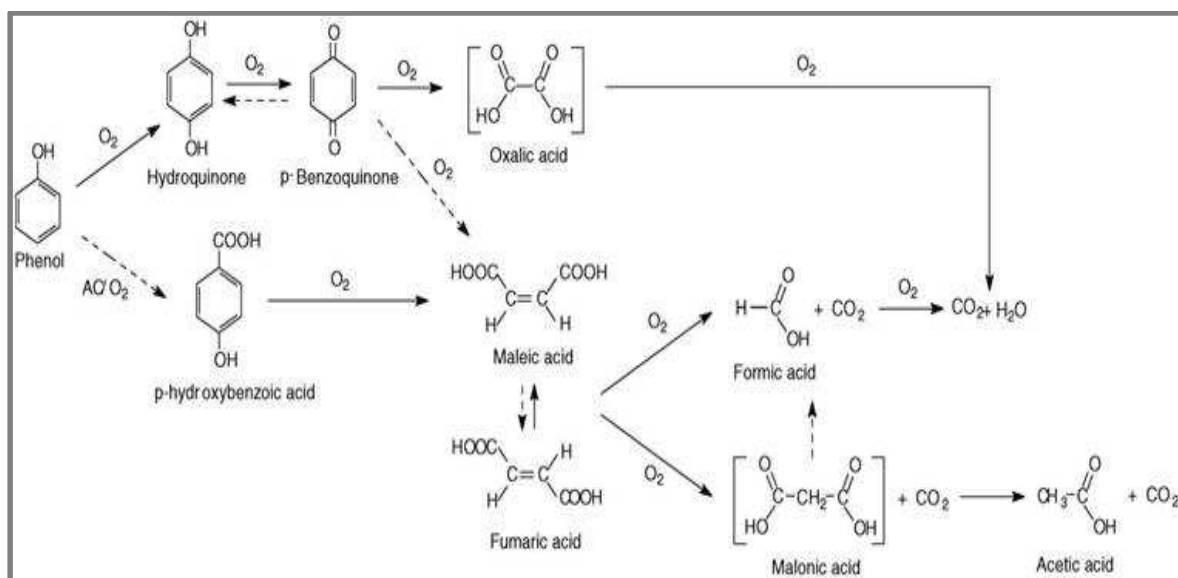


Figure I.II.3.4.3 : Schéma réactionnel de l'OVHC du phénol sur Fe/CA [45]

On peut observer comparativement aux autres chemins réactionnels que l'acide 4-hydroxybenzoïque n'apparaît qu'en présence du charbon actif. Ceci est en accord avec les chemins réactionnels proposés par d'autres auteurs en OVHC du phénol sur charbon actif aussi bien en milieu acide [46, 47] qu'en milieu basique [48]. Selon certains auteurs [45, 47], le phénol pourrait réagir avec les groupes carboxyliques en surface du charbon actif pour donner l'acide 4- hydroxybenzoïque. La formation de ce dernier implique selon ces auteurs une interaction entre le phénol, l'oxygène et le charbon.

D'autres auteurs se sont intéressés au mécanisme de l'oxydation des phénols substitués en se basant sur le caractère donneur ou attracteur d'électrons du substituant. Pintar et Levec [49] ont étudié l'OVHC du phénol, 4-chlorophenol et du 4-nitrophenol sur un catalyseur supporté d'oxydes de cuivre, de zinc et de cobalt. Ils ont obtenu l'ordre de réactivité suivant : phénol > 4-chlorophenol > 4-nitrophenol. Ces auteurs ont conclu que les phénols substitués contenant des groupements attracteurs sont moins bien oxydés. Ils ont proposé un mécanisme hétérogène-homogène radicalaire d'oxydation dans lequel intervient la formation d'un radical phénoxy à la surface du catalyseur. La réactivité des phénols substitués observée indique que c'est cette étape qui peut être considérée comme limitante du processus d'oxydation.

Le Procédé de l'Oxydation Avancée (POA) est basé sur la formation in situ de radicaux hydroxyles $\text{HO}^\bullet$ qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels [50]. La cinétique des réactions est généralement du 1^{er} ordre en fonction de la concentration en radicaux et en espèces à oxyder et les constantes cinétiques sont de l'ordre de 10^6 à $10^{12} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [5]. Ces radicaux sont aussi caractérisés par leur faible sélectivité et de ce fait sont très adaptés dans le traitement des eaux usées. En fonction des espèces à oxyder, les radicaux $\text{HO}^\bullet$ peuvent soit substituer un atome d'hydrogène pour former une molécule d'eau (alcanes, alcools) ou par une réaction d'addition se fixer sur la molécule de type aromatique. La figure I.II.3.4.4 résume le schéma réactionnel des différents procédés POA.

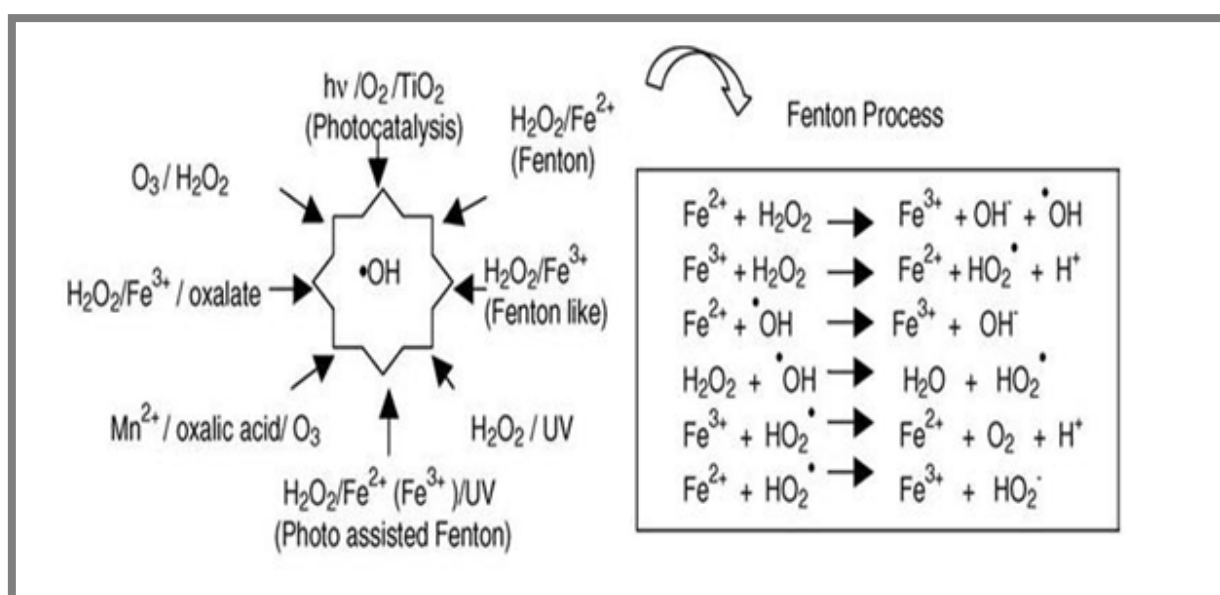


Figure I.II.3.4.4 : Procédé d'Oxydation Avancée (POA) adapté de [51]

Huang et al. [52] ont établi un chemin réactionnel en phase homogène et hétérogène du POA du phénol dans un réacteur à lit fluidisé en présence d'oxyde de fer immobilisé sur une silice sableuse non poreuse (Figure I.II.3.4.5).

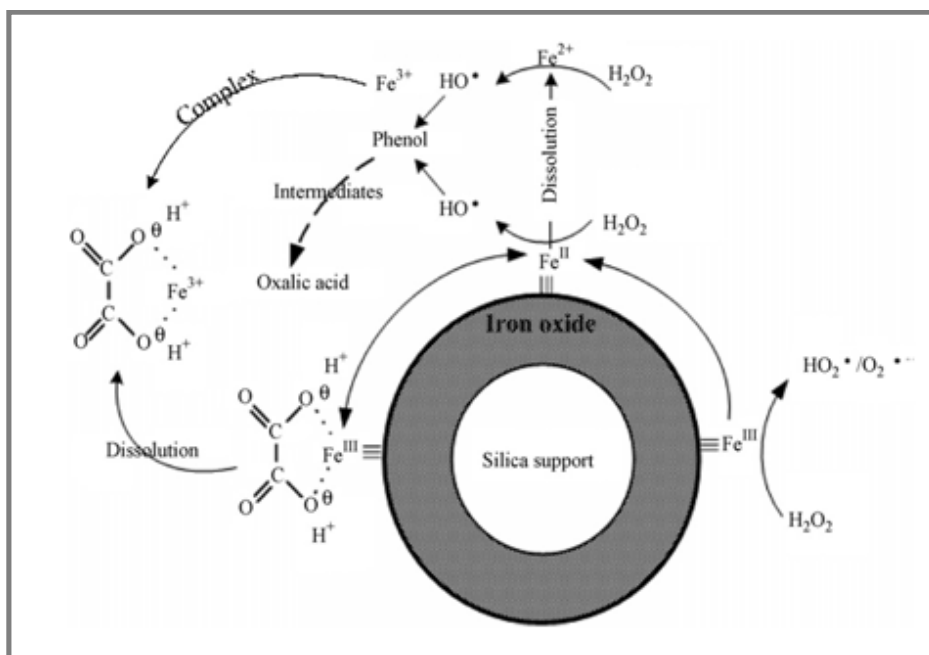


Figure I.II.3.4.5 : POA du phénol en présence du peroxyde d'hydrogène [52].

Bremner et al. [53] ont proposé un chemin réactionnel (Figure I.II.3.4.6) avec le procédé Fenton avancé PFA (AFP en anglais : Advanced Fenton Process) qui utilise en présence du peroxyde d'hydrogène du fer métallique au lieu d'un sel ferreux utilisé dans le procédé Fenton classique.

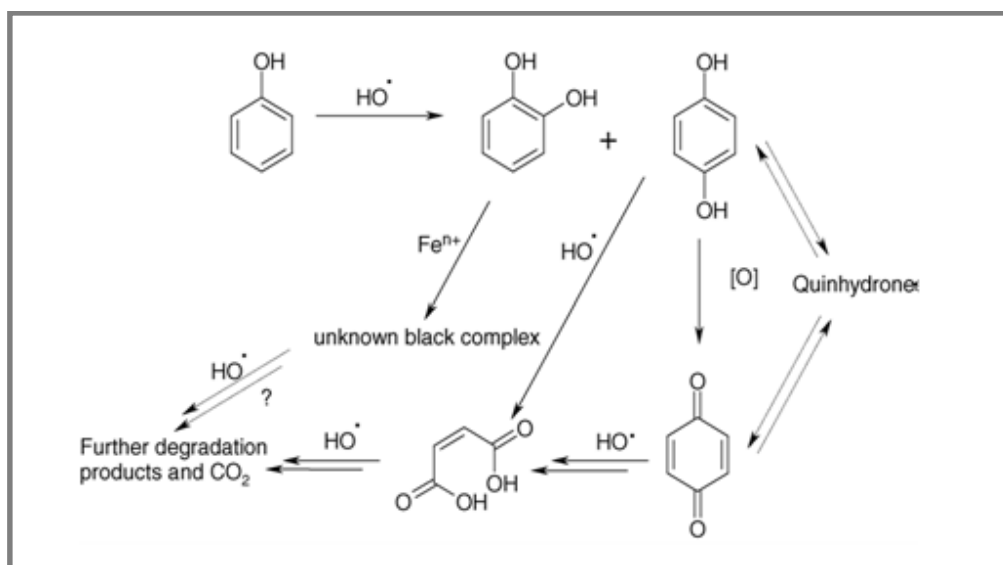


Figure I.II.3.4.6 : Oxydation du phénol en procédé Fenton avancé [53].

Récemment, Quintanilla et al. [54] ont proposé un chemin réactionnel en OVHC du phénol sur charbon actif en présence du peroxyde d'hydrogène (Figure I.II.3.4.7). Dans ce procédé appelé en anglais PP-CWAO ; «hydrogene Peroxide Promoted Catalytic Wet Air Oxidation process», le peroxyde d'hydrogène joue le rôle de promoteur de radicaux lors de l'oxydation du phénol par l'oxygène moléculaire.

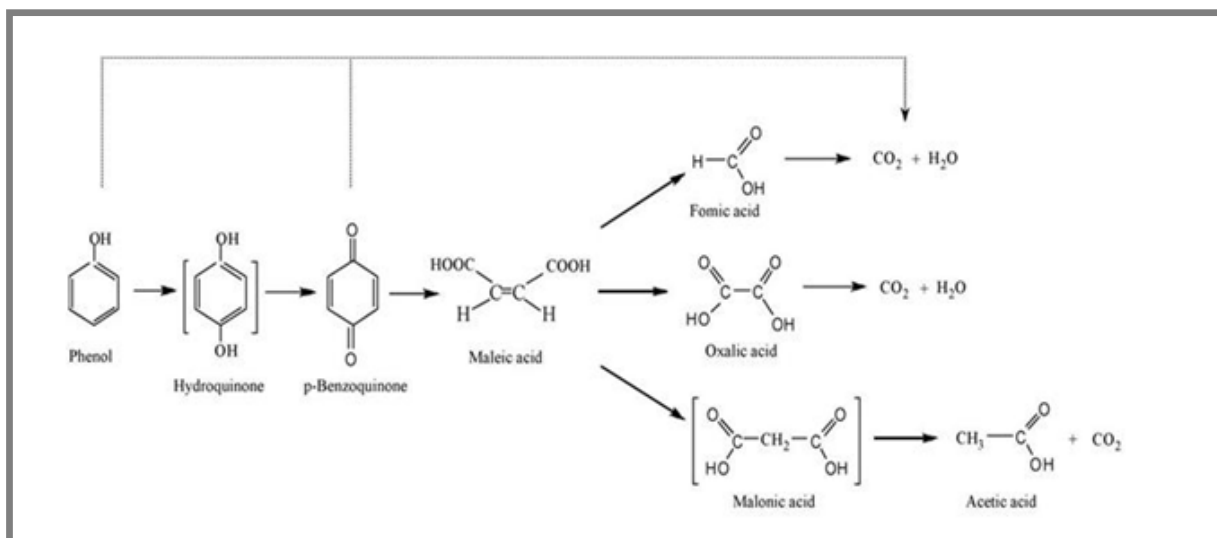


Figure I.II.3.4.7 : Chemin réactionnel en OVHC du phénol Promue par H_2O_2 (OVHC-PP) [54].

Ces auteurs rapportent pour ce procédé dans une autre étude [45], que l'oxygène adsorbé à la surface du charbon est essentiel pour la consommation efficace du peroxyde d'hydrogène et que l'effet de synergie entre l'oxygène et le peroxyde d'hydrogène dans l'étape d'initiation de la réaction a été vérifié. Quant au chemin réactionnel, il est important de noter l'absence ici de l'acide 4- hydroxybenzoïque, intermédiaire typique des procédés OVHC sur charbon actif [46, 47] et rapporté auparavant par Eftaxias et al. [55].

Noorjahan et al. [56] ont proposé un chemin réactionnel en photo-Fenton dégradation du phénol sur des ions $Fe(III)$ immobilisé sur la zéolite HY (Figure I.II.3.4.8). L'optimisation des conditions opératoires a conduit à une meilleure élimination du phénol à pH 6 avec une charge en fer dans le catalyseur de 0.25% (PP).

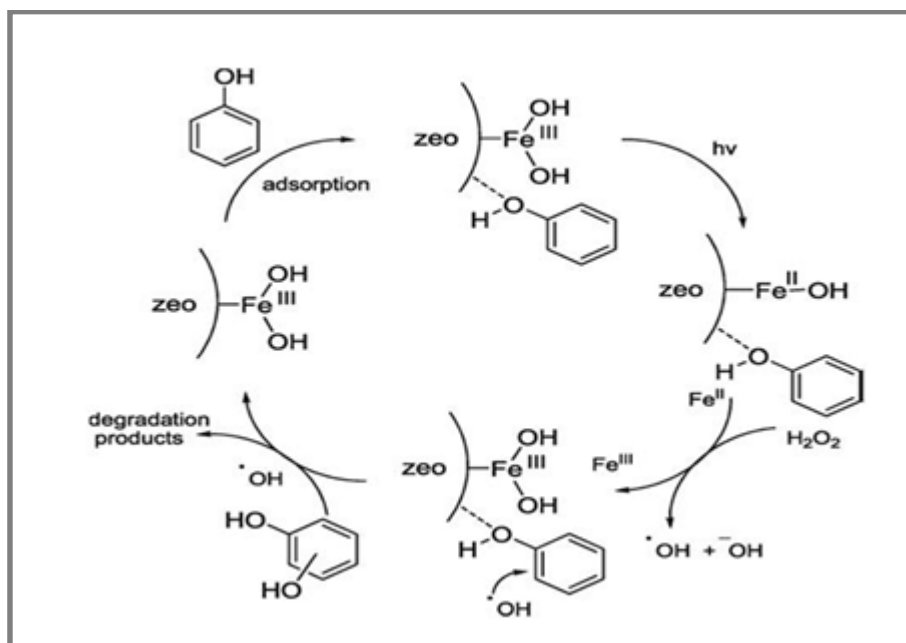


Figure I.II.3.4.8 : Chemin réactionnel en photo-Fenton dégradation du phénol sur Fe(III)-HY [56].

3.5. Réaction d'oxydation catalytique du phénol

Il est connu que le phénol apparaît souvent comme intermédiaire dans le schéma d'oxydation de nombreux hydrocarbures aromatiques, ce qui justifie sa condition de molécule modèle d'une part et la multitude de publications se rapportant à son oxydation d'autre part.

Dans son oxydation catalytique, des métaux nobles, des métaux ou encore divers complexes de métaux de transition ont été supportés ou déposés sur divers supports ou tamis moléculaires pour la synthèse des catalyseurs. Si l'oxygène moléculaire montre un pouvoir oxydant plus faible que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène, son coût et sa disponibilité restent étroitement liés à sa large utilisation. Nous avons regroupé dans le tableau I.II.3.5.1, l'OVHC du phénol par l'oxygène moléculaire et en présence de divers catalyseurs.

L'oxygène affiche souvent de bons rendements en abattement du phénol ou en taux de minéralisation exprimé en pourcentage de carbone organique total (COT). Cependant, son utilisation nécessite des conditions strictes de température et de pression. En effet, l'oxygène est peu soluble en phase aqueuse ce qui contraint à l'utilisation de fortes pressions et températures. Son emploi nécessite l'utilisation de réacteurs spécifiques particulièrement résistants et donc plus onéreux.

Tableau I.II.3.5.1: OVHC du phénol

Catalyseur	Taux de phénol converti et/ou de COT éliminé (%)	Conditions opératoires	Références
Ru/CeO ₂	94.8 (COT)	T=200°C, P _{O2} = 1MPa, 1h	[10]
Ru-CeO ₂	93.8	T=160°C, P _{O2} = 2MPa, 3h	[57]
Ru/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	28	T=140°C, P _{O2} = 7atm, 7h, 50h	[34]
Ru/ZrO ₂ -CeO ₂	~100	T=140°C, P _{air} = 4MPa, 100h	[31]
Ru/CA	100 (70) COT	T=140°C, P _{O2} = 2MPa, 3h	[58]
Pt(1%)/CeO ₂	100	T=170°C, P _{O2} = 20 bar, 4h	[29]
Pt/Ce _x Zr _{1-x} O ₂	57 (taux de minéralisation)	T=160°C, P _{O2} = 2MPa, pH 4.6, 3h	[59]
Pt/TiO ₂	100	T=175°C, P _{air} = 34atm, 30 min	[60]
Cu/Ni/Al-HTLcs	100 (99.1) COT	T=140°C, P _{O2} = 0.9MPa, 2.5h	[61]
CuO-ZnO-Al ₂ O ₃	100	T=130°C, P _{O2} = 0.3, 0.56MPa, 1-2h	[15,62]
ZnO-CuO-C-Al ₂ O ₃	100	T=130°C, P _{O2} = 0.5MPa, 40 min	[63]
CuO-CeO ₂	100	T=150°C, P _{O2} = 0.73MPa, 30 min	[64]
CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	100	T=180°C, P _{O2} = 1.5MPa, 2h	[65, 66]
CuO/γ-Al ₂ O ₃	85 (taux de minéralisation)	T=140°C, P _{O2} = 7atm, 80h	[67]
CeO ₂ -TiO ₂	80 (COT)	T=140°C, P _{air} = 3.5MPa, 100h	[68]
CeZrO ₂ /Pt	96.1 (77.8) CO ₂	T=140°C, P _{air} = 3 bar, 7h	[69]
MnO ₂ /CeO ₂	100	T=130°C, P _{O2} = 3.4MPa, 40 min	[70]
Ce-Mn oxyde	100 (46) COT	T=160°C, P _{O2} = 2Mpa, 400 min	[71]
Fe ₂ O ₃ /CeO ₂ et WO ₃ /CeO ₂	100 (79) CO ₂ et 100 (55) CO ₂	T=100°C, P _{O2} = 1atm, 240 min	[72]
Charbon actif (CA)	> 99% (85%) COD	T=160°C, P _{O2} = 2bar, 0.4h	[47]
Fe/CA	100 (80) COT	T=127°C, P _{O2} = 8atm, pH 3.5	[45]
Al-Fe argile pontée	100	T=130°C, P _{air} = 1.5MPa, 100 min	[73]
Fe-ZSM-5	68 (COT)	T=100°C, P _{air} = 1MPa, 120 min	[74]
	~100	T=130°C, P _{O2} = 6-7atm, pH 3, 90 min	[75]
CuZSM-12	90 (COT)		[76]
Cu/MCM-41		T=200°C, P _{O2} = 3.4MPa, 20 min	

Dans les Procédés de l'Oxydation Avancée (POA), la photocatalyse est également très appropriée pour le traitement des composés phénolés. En effet, divers auteurs se sont intéressés à la photo-dégradation du phénol et l'oxyde de titane a été largement utilisé [77,78]. D'autres auteurs ont utilisés des oxydes mixtes de titane et de zinc en présence de MnO_2 [79] ou d'autres oxydes mixtes tel que $\text{SrTi}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}_2$ [80] ou encore du fer dopé à l'oxyde de titane [81]. Des silices mésoporeuses type SBA-15 ont été également utilisées pour la photo-dégradation du phénol en présence du fer [82] ou de l'oxyde de fer [83]. Récemment, Pradhan et al. [84] ont préparé $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-MCM-41}$ par incorporation de l'oxyde Al_2O_3 dans la silice MCM-41 par la méthode sol gel suivi par une imprégnation par le Cu (II). Ils l'ont ensuite testé en photo-Fenton dégradation des composés phénoliques (phénol, 2-Chloro-4-nitrophénol et 4-Chloro-2-nitrophénol). Une dégradation totale de ces composés a été obtenue en 45 min à pH 4.

Les procédés POA utilisant le peroxyde d'hydrogène comme oxydant symbolisés généralement par OPH ou WPO en anglais (Wet Peroxide Oxidation) ont été aussi largement utilisés dans l'oxydation du phénol.

Bien qu'il soit plus cher que l'oxygène moléculaire et que son instabilité implique un stockage particulier à faible température et à l'abri de la lumière, le peroxyde d'hydrogène présente l'avantage de travailler dans des conditions de température et de pression beaucoup plus douces. Son emploi nécessite contrairement à l'oxygène moléculaire, des réacteurs simples beaucoup moins onéreux.

Le fer et le cuivre font parti des espèces métalliques les plus impliquées dans l'activation du peroxyde d'hydrogène pour l'oxydation du phénol. Les travaux concernant le cuivre sont multiples allant du cuivre commercial [85], des complexes de cuivre [86] ou à l'oxyde de cuivre pour lequel les auteurs signalent des problèmes d'instabilité [87]. Britto et al. [88] ont comparé l'oxydation du phénol par H_2O_2 sur des catalyseurs à base de cuivre, d'un effluent industriel de DCO comprise entre 130 et 300 mg/L et contenant autour de 70 mg/L de phénol, avec celle d'une solution de phénol à 1 g/L. Une élimination totale du phénol est obtenue au bout de 6h de réaction dans les deux cas. Cependant ils ont observé au cours de la réutilisation du catalyseur, une désactivation de celui-ci dans le cas de la solution modèle, mais pas dans le cas de l'effluent. Cette différence a été expliquée par le fait que le phénol se dégrade partiellement en acides carboxyliques, ce qui provoque une lixiviation du métal avec la solution la plus concentrée.

Divers supports ont été également utilisés pour le cuivre dans l'oxydation du phénol ; le charbon actif [89], des zéolites tel que la ZSM-5 [90] ou la HY-5 [91], l'alumine [92, 93], la silice et la γ -alumine [94] ou encore des polymères en présence du cuivre libre [95] ou de complexe de cuivre [96, 97]. Récemment, de l'oxyde de cuivre supporté sur une silice mésoporeuse type SBA-15 ayant différents diamètres de pore a été testé en OPH du phénol. Une conversion totale de ce dernier avec une minéralisation allant de 60 à 80% sont obtenues après 2h de réaction à 60°C avec un taux de dissolution de cuivre allant de 4 à 12.5% [98].

D'autres types de catalyseurs ont été testés en OPH du phénol comme les polyoxovanadates [99], ou les titanosilicates [100] ou des polymères supportés par des complexes de base de Schiff de Fe(II), Co(II) et Ni(II) [101].

Shukla et al. [102] ont montré que Co-ZSM-5 est actif en oxydation du phénol en présence du peroxymonosulphate (HSO_5^-) mais inactif en présence soit de H_2O_2 ou du persulfate. Ces auteurs rapportent qu'en présence du Co^{2+} , l'ion peroxymonosulfate génère des radicaux sulfates ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) très actifs avec un potentiel redox allant de 2.5 à 3.1 eV.

Les études utilisant des catalyseurs à base de fer en OPH du phénol sont très nombreuses car le fer comme le cuivre peut générer, de par ses propriétés redox, des radicaux hydroxyles très actifs en présence du peroxyde d'hydrogène.

Nous avons résumé nombre de ces travaux dans le tableau I.II.3.5.2 en présence des supports microporeux (argiles modifiées, zéolites, résine et charbon actif) et dans le tableau I.II.3.5.3 en présence des supports mésoporeux.

Le problème d'instabilité attribué à la lixiviation est souvent abordé dans le cas des catalyseurs à base de fer, c'est pourquoi une colonne est ajoutée dans les deux tableaux donnant le taux de fer présent éventuellement en solution en fin de réaction.

Tableau I.II.3.5.2 : OPH du phénol en présence de supports microporeux à base de fer

Catalyseur	Taux de phénol converti et/ou de COT éliminé (%)	Conditions opératoires	Taux de fer dissout en solution (ppm) ou (%)	Références
Au/B-AlFe (10) (B : bentonite)	100 (< 30)	[Phénol] 5 10 ⁻⁴ M, [H ₂ O ₂] 0.1 M (2ml/h), saturation en O ₂ (2 l/h), catalyseur 5 g/L, 25°C, pH 3.7, 4h	<0.3	[103]
Fe-Ti-PILC (PILC : argile pontée)	100 (72.5) COD	[Phénol] 2 10 ⁻³ M, [H ₂ O ₂] 0.05 M, catalyseur 1.5 g/L, 70°C, pH 3.7, 2h	0.9	[104]
AlFe(10%)-PILC AlFeCe(10%)-PILC (microondes et ultra sons)	100 (26) COT 100 (46) COT	[Phénol] 5 10 ⁻⁴ M, [H ₂ O ₂] 0.1 M (2ml/h), saturation en O ₂ , catalyseur 5 g/L, 25°C, pH 3.7, 2h		[105]
B-AlFe-PILC B-AlCeFe-PILC (méthode concentrée)	100 (48) COT 100 (58) COT	[Phénol] 5 10 ⁻⁴ M, [H ₂ O ₂] 0.1 M (2ml/h), saturation en O ₂ , catalyseur 5 g/L, 25°C, pH 3.7, 4h	<0.18	[106]
Al/Fe-PILC Zr/Fe-PILC	99 (65 en 6h) COT 60 (50 en 6h) COT	[Phénol] 2 g/L, [H ₂ O ₂] 0.01 g/L, 25°C, pH 3-3.5, 1h	1% 2%	[107]
Fe-AL PILC (Al:Fe =5:1)	100	[Phénol] 20-21mg/L, [H ₂ O ₂] 4 10 ⁻³ M, catalyseur 1.5 g/L, 28°C, pH 4, 3h	0.5	[108]
Al-Ce-Fe (10%)-PILC	100 (54) COT	[Phénol] 5 10 ⁻⁴ M, [H ₂ O ₂] 0.1 M (2ml/h), air 2 l/h. catalyseur 5 g/L, 25°C, pH 3.7, 4h	0.25	[51]
Fe-Al-PILC	100	[Phénol] 1mM, [H ₂ O ₂] 14 mM, catalyseur 1g/L, 50°C, pH 6.2, 180 min		[109]
B-AlFe-PILC	100 (53) COT	[Phénol] 5 10 ⁻⁴ M, [H ₂ O ₂] 0.1 M (2ml/h), catalyseur 5 g/L, 25°C, pH 3.7, 4h	0.36	[110]
(Al-Fe)-PILC	100 (72) COT	[Phénol] 510 ⁻⁴ M, PhOH:H ₂ O ₂ 1:14, catalyseur 5g/L, 40°C, pH 3.5- 4, 4h	0.2	[111]
B-AlCe(10%)Fe(10%)	100 (2h) 55 (4h) COT	[Phénol] 5 10 ⁻⁴ M, [H ₂ O ₂] 0.1M, catalyseur 5 g/L, 20°C, pH 3.7	<0.3	[112]
FeZSM-5	100 (46) COT	[Phénol] 0.069 M, H ₂ O ₂ rapport stœchiométrique 1.5, catalyseur 1.5 g/L, 180min, 70 °C, pH 3.5	3.7	[113]
FeZSM-5	95 (taux de minéralisation)	[Phénol] 450 mg/L, [H ₂ O ₂] 1M, catalyseur 20 g/L, 25°C, 1.5h		[114]
Fe/CA	100 (84) COT	[Phénol] 0.1 g/L, [H ₂ O ₂] 0.5 g/L, catalyseur 0.5 g/L, 50°C, pH 3, 4h	2.4	[115]
Fe-resin (Fe ³⁺ 275mg/g)	100 (80) DCO	[Phénol] 1 g/L, [H ₂ O ₂] 0.1M, catalyseur 3 g, 80°C, pH 3-7, 30 min		[116]

Tableau I.II.3.5.3 : OPH du phénol en présence de supports mésoporeux à base de fer

Catalyseur	Taux de phénol converti et/ou de COT éliminé (%)	Conditions opératoires	Taux de fer dissout (ppm) ou (%)	Références
Fe(III)-MCM-41 Co(II)-MCM-41 Ni(II)-MCM-41	45.7 56.7 60.6	[2,4-Dichlorophenol] 10^{-3} M, $[H_2O_2]$ 10^{-3} M, P_{air} 0.2 MPa, catalyseur 2g/L, 80°C, 300 min		[117]
FeCl ₃ /MCM-41 FeCl ₃ /NH ₂ -MCM-41	90 (TOF) 55 (TOF)	Phénol 1g (10ml H ₂ O), H ₂ O ₂ 2ml (25%), catalyseur 10mg	80 65	[118]
1.2%Fe-SBA-15 16%Feoxide/SBA-15	99.9 (77.7) COT 99.9 (83.1) COT	[Phénol] 1g/L, $[H_2O_2]$ 5.1 g/L, P_{air} 1Mpa, catalyseur 0.6 g/L, 100°C, pH 5.5, 90 min	75 <10	[119]
Fe/Cu/SBA-15	90 (COT)	[Phénol] 5.1g/L, $[H_2O_2]$ 1 g/L, P_{air} 0.7Mpa, catalyseur 0.6 g/L, 100°C, pH 5.5, 90 min	0.9 ppm Fe 15.9 ppm Cu	[120]
Fe ₂ O ₃ /SBA-15	75 (COT)	[Phénol] 1g/L, $[H_2O_2]$ 3.82 g/L, P_{air} 0.7Mpa, catalyseur 0.6 g/L, 100°C, pH 5.5, 90 min	5.05 ppm	[121]
Fe ₂ O ₃ /SBA-15 SD Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ sol-gel	100 (64) COT 100 (52) COT	[Phénol] 1g/L, $[H_2O_2]$ 5.1 g/L, catalyseur 2.9 g, 80°C, pH 4.3 et 4 respectivement, 8h	14 ppm 11 ppm	[122]
Fe/SBA-15 Fe-SBA-15	100 (31.9) COT 100 (55.4) COT	[Phénol] $5 \cdot 10^{-4}$ M, $[H_2O_2]$ 0.1 M, saturé en O ₂ (2 l/h), catalyseur 1 g/L, 40°C, pH 3.7, 4 h	9.9 0.1	[123]
(Fe(III),NH ₄) citrate/Al ₂ O ₃	100 (81) COT à 40°C 100 (49) COT à 25°C	[Phénol] $5 \cdot 10^{-4}$ M, $[H_2O_2]$ 0.1 M (2ml/h), air 2 l/h. catalyseur 100 mg, 25°C, pH 3.7, 4h	0.2 ppm 14.1 ppm	[124]
Fe/OMC-0.1	93 (61.7) COT	[Phénol] 247 mg/L, $[H_2O_2]$ 1813 mg/L, catalyseur 600 mg/L, 80°C, pH 3, 180 min		[125]
1.8%Fe-MMM-2	100	[Phénol] 10^{-3} M, PhOH:H ₂ O ₂ 1:14, catalyseur 1g/L, 60°C, pH 3.5, 48 min	0.5	[126]
Fe,Al-MMM-2	100	[Phénol] 1mM, $[H_2O_2]$ 14mM, catalyseur 1g/L, 60°C, pH 6.2, 3.5 h	6.7	[127]
6.5%Fe-VSB-5	100	[Phénol] 10^{-3} M, PhOH:H ₂ O ₂ 1:28, catalyseur 2g/L, 70°C, pH 8.2, 150 min	<0.1	[128]
Fe/SBA-15	100 (DCP) 7-8h 60 (COT) 30h	[2,4-Dichlorophenol] 0.1g/L, $[H_2O_2]$ 1g/L, catalyseur 0.05g à 10% en fer, 25°C, pH 3	-	[129]

L'efficacité des procédés OVHC-PP (Oxydation Voie Humide Catalysée Promue par le Peroxyde d'hydrogène) provient des bénéfices du couplage des deux agents oxydants H₂O₂ et O₂. L'introduction en continu du peroxyde d'hydrogène dans ce procédé permet d'initier la réaction d'oxydation du phénol par l'oxygène moléculaire et surtout de réduire considérablement les conditions de température et de pression de fonctionnement de la technique OVHC classique.

En effet, H_2O_2 se décompose en radicaux libres réactifs qui facilitent les réactions d'initiation radicalaire et il semblerait même qu'il existe une température optimale de fonctionnement permettant de favoriser la conversion du peroxyde d'hydrogène en radicaux tout en limitant sa décomposition complète, ce qui n'aura aucun effet positif sur l'efficacité du procédé. Alors que longtemps auparavant, Imamura [130] conclut dans une étude que H_2O_2 n'était pas un réactif adéquat en conditions d'OVHC parce qu'il se décompose trop rapidement aux températures employées. L'auteur ajoute aussi que même si H_2O_2 permet une amélioration de la conversion en phénol, il a peu d'influence sur le taux du COT. Beaucoup plus tard, d'autres auteurs ont au contraire rapporté que l'ajout de H_2O_2 , initiateur de radicaux libres, modifie le chemin réactionnel [54] et abaisse considérablement l'énergie d'activation apparente de la réaction d'oxydation [131], améliorant ainsi l'efficacité du procédé [132].

Rubalcaba et al. [133] ont notamment observé que les taux de conversion du phénol, du o-crésol et du p-nitrophénol, obtenus en OVHC, pouvaient être respectivement augmentés de 45 à 64 %, de 33 à 64 % et de 15 à 49 %, grâce à l'ajout de H_2O_2 (20 % de la stoechiométrie). Par ailleurs, Quintanilla et al. [54] ont observé que la présence du peroxyde d'hydrogène permet de diminuer la quantité d'intermédiaires aromatiques formés et d'accélérer la dégradation de ces derniers, réduisant ainsi fortement la toxicité de l'effluent traité. Rivas et al. [132] ont constaté qu'il existe une concentration optimale en H_2O_2 puisque à forte concentration, celui-ci adopte le comportement d'un piègeur de radicaux.

Références bibliographiques

- [1] F.J. Beltrán, J.F. Garcia-Araya, P.M. Alvarez , J. Rivas, J. Chem. Technol. Biotechnol., 71(4) (1998) 345.
- [2] S. Wang et Y. Peng, Chem. Eng. J. 156 (2010) 11.
- [3] V. Fierro, V. Torné-Fernández, D. Montané et A. Celzard, Micropor. Mesopor. Mater. 111 (2008) 276.
- [4] W. Kujawski, A. Warszawski, W. Ratajczak, T. Por_bski, W. Capala et I. Ostrowska, Sep. Purif. Technol. 40 (2004) 123.
- [5] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Catal. Today 53 (1) (1999) 51.
- [6] A.Barrios-Martinez, E. Barbot, B. Marrot, P. Moulin, N. Roche, J. Membrane Science 281 (2006) 288.
- [7] I. Polaert, A.M. Wilhelm, H. Delmas,. Chem. Eng. Sci. 57 (2002) 1585.
- [8] J.R. Portela Miguelez, J. Lopez Bernal, E. Nebot Sanz, E. Martinez de la Ossa, Chem. Eng. J. 67 (1997) 115.
- [9] F. Luck, Catal. Today 53 (1999) 81.
- [10] S. Imamura, I. Fukuda, S. Ishida, Ind. Eng. Chem. Res. 27 (1988) 718.
- [11] H.T. Gomez, P.V. Samant, P. Serp, P. Kalck, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, Appl. Catal. B: Environ. 54 (2004) 175.
- [12] R. Munter, (2001). Chemistry, 50(2) (2001) 59.
- [13] S. Esplugas, J. Giménez, S. Contreras, E. Pascual, M. Rodriguez, Water Research, 36 (2002) 1034.
- [14] V.S. Mishra, V.V Mahajani, J.B. Joshi, Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995) 2.
- [15] A. Pintar, J. Levec, J. Catal. 135 (1992) 345.
- [16] S. Hamoudi, F. Larachi, A. Sayari, J. Catal. 177 (1998) 247.
- [17] C.B. Maugans, A. Akgerman, Water Res. 31 (1997) 3116.
- [18] A. Sadana, J.R. Katzer, J. Catal. 35 (1974) 140.
- [19] I.P. Chen, S.S. Lin, C.H. Wang, S.H. Chang, Chemosphere 66 (2007) 172.
- [20] S.S. Lin, D.J. Chang, C.H. Wang, C.C. Chen, Water Res. 37(2003) 793.
- [21] A. Santos, P. Yustos, B. Durbán, F. García-Ochoa, Catal. Today, 66 (2001) 511.

- [22] A. Santos, E. Barroso, F. García-Ochoa, *Catal. Today* 48 (1999) 109.
- [23] A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, F. García-Ochoa, *Appl. Catal. B: Environ.* 53 (2004) 181.
- [24] A. Fortuny, C. Bengoa, J. Font, A. Fabregat, *J. Hazard. Mater. B.* 64 (1999) 181.
- [25] I.W.C.E. Arends, R.A. Shelton, *Appl. Catal. A: Gen.* 212 (2001) 175.
- [26] P.M. Alvarez, D. McLurgh, P. Plucinski, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 2147.
- [27] P.M. Alvarez, D. McLurgh, P. Plucinski, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 2153.
- [28] J. Qin, Q. Zhang, K.T. Chuang, *Appl. Catal. B: Environ.* 29 (2001) 115.
- [29] D. Duprez, F. Delanoe, J. Barbier, P. Isnard, G. Blanchard, *Catal. Today* 29 (1996) 317.
- [30] F. Stüber, J. Font, A. Fortuny, C. Bengoa, A. Eftaxias, A. Fabregat, *Top. Catal.* 33 (2005) 3.
- [31] J. Wang, W. Zhu, S. Yang, W. Wang, Y. Zhou, *Appl. Catal. B: Environ.* 78 (2008) 30.
- [32] S.K. Kim, S.K. Ihm, *Top. Catal.*, 33 (2005) 171.
- [33] A. Quintanilla, N. Menéndez, J. Tornero, J.A. Casas, J.J. Rodríguez, *Appl. Catal. B: Environ.* 81 (2008) 105.
- [34] P. Massa, F. Ivorra, P. Haure, F.M. Cabello, R. Fenoglio, *Catal. Commun.*, 8 (2007) 424.
- [35] S. Keav, A. Martin, J. Barbier Jr, D. Duprez, *C. R. Chimie* 13 (2010) 508.
- [36] P.D. Vaidya, V.V. Mahajani, *Chem. Eng. J.* 87 (2002) 403.
- [37] A. Sadana et J.R. Katzer, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 13 (1974) 127.
- [38] H.R. Devlin, I.J. Harris, *Ind. Eng. Chem. Res. Fundam.* 23 (1984) 387.
- [39] A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, S. Rodríguez et F. García-Ochoa, *Appl. Catal. B: Environ.* 39 (2002) 97.
- [40] J. Levec, A. Pintar, *Catal. Today* 24 (1995) 51.
- [41] A. Alejandre, F. Medina, A. Fortuny, P. Salagre, J.E. Sueiras, *Appl. Catal. B: Environ.* 16 (1998) 53.
- [42] H. Ohta, S. Goto, H. Teshima, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 19 (2) (1980) 180.
- [43] A. Pintar, J. Levec, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 3070.

- [44] Z. Ding, S. Aki, M.A. Abraham, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 2748.
- [45] A. Quintanilla, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodriguez, *Appl. Catal. B: Environ.* 67 (2006) 206.
- [46] A. Santos, P. Yustos, T. Cordero, S. Gomis, S. Rodriguez, F. Garcia-Ochoa, *Catal.Today* 102-103 (2005) 213.
- [47] A. Eftaxias, J. Font, A. Fortuny, A. Fabregat, F. Stüber, *Appl. Catal. B: Environ.* 67 (2006) 12.
- [48] A. Santos, P. Yustos, S. Rodriguez, F. Garcia-Ochoa, *Appl. Catal. B: Environ.* 65 (2006) 269.
- [49] A. Pintar, J. Levec, *Chem. Eng. Science* 49 (1994) 4391.
- [50] C.P. Huang, C. Dong, Z. Tang, *Waste Management*, 13(5-7) (1993) 361.
- [51] J. Carriazo, E. Guélou, J. Barrault, J.M. Tatibouet, R. Molina, S. Moreno, *Catal. Today* 107-108 (2005) 126.
- [52] C-P. Huang, Y-H. Huang, *Appl. Catal. A: Gen.* 346 (2008) 140.
- [53] D.H. Bremner, A.E. Burgess, D. Houllemare, K-C. Namkung, *Appl. Catal. B: Environ.* 63 (2006) 15.
- [54] A. Quintanilla, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, *Appl. Catal. B: Environ.* 93 (2010) 339.
- [55] A. Eftaxias, J. Font, A. Fortuny, J. Giralt, A. Fabregat, F. Stüber, *Appl. Catal. B: Environ.* 33 (2001) 175.
- [56] M. Noorjahan, V. Durga Kumari, M. Subrahmanyam, L. Panda, *Appl. Catal. B: Environ.* 57 (2005) 291.
- [57] L. Oliviero, J. Barbier Jr., D. Duprez, A. Guerrero-Ruiz, B. Bachiller-Baeza, I. Rodriguez-Ramos, *Appl. Catal. B: Environ.* 25 (2000) 267.
- [58] E. Castillejos-Lopez, A. Maroto-Valiente, D.M. Nevskaia, V. Munoz, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Catal. Today* 143 (2009) 355.
- [59] S. Nousir, S. Keav, J. Barbier Jr, M. Bensitel, R. Brahmi, D. Duprez, *Appl. Catal. B: Environ.* 84 (2008) 723.
- [60] B.M. Clayton, A. Aydin, *Water Res.* 31 (1997) 3116.
- [61] A. Alexandre, F. Medina, X. Rodriguez, P. Salagre, Y. Cesteros, J.E. Sueiras, *Appl. Catal. B: Environ.* 30 (2001) 195.
- [62] J. Levec, *Appl. Catal.* 63 (1990) L1.

- [63] J.F. Akyurtlu, A. Akyurtlu, S. Kovenklioglu, *Catal. Today* 40 (1998) 343.
- [64] S. Hocevar, U.O. Krasovec, B. Orel, A.S. Arico, *Appl. Catal. B: Environ.* 28 (2000) 113.
- [65] I-P. Chen, S-S. Lin, C-H.Wang, L. Chang, J-S. Chang, *Appl. Catal. B: Environ.* 50 (2004) 49.
- [66] L. Chang, I-P. Chen, S-S. Lin, *Chemosphere* 58 (2005) 485.
- [67] P. Massa, F. Ivorra, P. Haure, R. Fenoglio, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1706.
- [68] J. Guo, M. Al-Dahhan, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 5473.
- [69] M. Gutierrez, P. Pina, M. Torres, M.A. Cauqui, J. Herguido, *Catal. Today* 149 (2010) 326.
- [70] A.J. Luna, L.O.A. Rojas, D.M.A. Melo, M. Benachour, J.F.De Soussa, *Braz. J. Chem. Eng.* 26 (2009) 1.
- [71] J.J. Delgado, J.A. Perez-Omil, J.M. Rodriguez-Izquierdo, M.A. Cauqui, *Catal. Commun.* 7 (2006) 639.
- [72] P. Massa, A. Dafinov, F.M. Cabello, R. Fenoglio, *Catal. Commun.* 9 (2008) 1533.
- [73] A. Quintanilla, J.A. Casas, J.A. Zazo, A.F. Mohedano, J.J. Rodriguez, *Appl. Catal. B: Environ.* 62 (2006) 115.
- [74] G. Ovejero, J.L. Sotelo, F. Martinez, J.A.Melero, L. Gordo, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 3921.
- [75] R.A.M. Vieira, L.S.V.S. Suné, C.A.M. Pires, A.O.S. Silva, M.J.B. Souza, A.S. Araujo, *React. Kinet. Catal. Lett.* 88 (2006) 119.
- [76] Q. Wu, X. Hu, P.L. Yue, X.S. Zhao, G.Q. Lu, *Appl. Catal. B: Environ.* 32 (2001) 151.
- [77] M.A. Barakat, J.M. Tseng, C.P. Huang, *Appl. Catal. B: Environ.* 59 (2005) 99.
- [78] J. Arana, V.M. Rodriguez Lopez, E. Pulido Melian, M.I. Suarez Reyes, J.M. Dona Rodriguez, O. Gonzalez Diaz, *Catal. Today* 129 (2007) 177.
- [79] S. Li, Z. Ma, J. Zhang, Y. Wu, Y. Gong, *Catal. Today* 139 (2008) 109.
- [80] S. Tiyyawarakul, S. Chavadej, P. Rangsunvigit, *Chem. Eng. Transactions* 29 (2012) 1291.
- [81] C. Adan, J. Carbajo, A. Bahamonde, A. Martinez-Arias, *Catal. Today* 143 (2009) 247.
- [82] F. Martinez, G. Calleja, J.A. Melero, R. Molina, *Appl. Catal. B: Environ.* 60 (2005) 181.
- [83] S. Gandhi, K. Thandavan, S. Sethuraman, U.M. Krishnan, J. Porous. Mater.20 (2013) 1009.

- [84] A. C. Pradhan, B. Nanda, K. M. Parida, M. Das, Dalton Trans. 42 (2013) 558.
- [85] A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, F. Garcia-Ochoa, Chem. Eng. Science 60 (2005) 4866.
- [86] J-M. Li, X-G. Meng, C-W. Hu, J. Du, X-C. Zeng, J. Mol. Catal. A: Chem. 299 (2009) 102.
- [87] A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, G. Ruiz, F. Garcia-Ochoa, Appl. Catal. B: Environ. 61 (2005) 323.
- [88] J.M. Britto, S.B.D. Oliveira, D. Rabelo, M.D.C. Rangel, Catal. Today 133-135 (2008) 582.
- [89] R-M. Liou, S-H. Chen, J. Hazard. Mater. 172 (2009) 498.
- [90] K. Maduna Valkaj, A. Katovic, S. Zrncevic, J. Hazard. Mater. 144 (2007) 663.
- [91] S. Zrncevic, Z. Gomzi, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 6110.
- [92] S.K. Kim, K.H. Kim, S.K. Ihm, Chemosphere 68 (2007) 287.
- [93] N. Inchaurredo, J. Cechini, J. Font, P. Haure, Appl. Catal. B: Environ. 111-112 (2011) 641.
- [94] C. Miroa, A. Alexandre, A. Fortuny, C. Bengoa, J. Font, A. Fabregat, Wat. Res. 33 (4) (1999) 1005.
- [95] I.U. Castroa, F. Stüber, A. Fabregat, J. Font, A. Fortuny, C. Bengoa, J. Hazard. Mater. 163 (2009) 809.
- [96] L. Cao, C. Maa, J. Wanga, P. Chen, J. Supercritical Fluids 75 (2013) 152.
- [97] I.U. Castro, D.C. Sherrington, A. Fortuny, A. Fabregat, F. Stüber, J. Font, C. Bengoa, Catal. Today 157 (2010) 66.
- [98] X. Zhong, J. Barbier Jr., D. Duprez, H. Zhang, S. Royer, Appl. Catal. B: Environ. 121-122 (2012) 123.
- [99] F. Gao, R. Hua, Catal. Commun. 7 (2006) 391.
- [100] W. Fan, B. Fan, X. Shen, J. Li, P. Wuc, Y. Kubota, T. Tatsumi, Micropor. Mesopor. Mater. 122 (2009) 301.
- [101] K.C. Gupta, A.K. Sutar, J. Mol. Catal. A: Chem. 272 (2007) 64.
- [102] P. Shukla, S. Wanga, K. Singh, H.M. Anga, Moses O. Tadé, Appl. Catal. B: Environ. 99 (2010) 163.

- [103] L.M. Martinez , M.I. Dominguez, N. Sanabria, W.Y. Hernandez, S. Moreno, R. Molina, J.A. Odriozola, M.A. Centeno, Appl. Catal. A: Gen. 364 (2009) 166.
- [104] J. Guo Mei, S. Ming Yu, J. Cheng, Catal. Commun. 5 (2004) 437.
- [105] A. Olaya, S. Moreno, R. Molina, Appl.Catal. A: Gen. 370 (2009) 7.
- [106] N.R. Sanabria a, M.A. Centeno, R. Molina, S. Moreno, Appl. Catal. A: Gen. 356 (2009) 243.
- [107] C.B. Molina, J.A. Casas, J.A. Zazo, J.J. Rodríguez, Chem. Eng. J. 118 (2006) 29.
- [108] M. Luo, D. Bowden, P. Brimblecombe, Appl. Catal. B: Environ. 85 (2009) 201.
- [109] M.N. Timofeeva, S.T. Khankhasaeva, S.V. Badmaeva, A.L. Chuvilin, E.B. Burgina, A.B. Ayupov, V.N. Panchenko, A.V. Kulikova, Appl. Catal. B: Environ. 59 (2005) 243.
- [110] N. Sanabria, A. Alvarez, R. Molina, S. Moreno, Catal.s Today 133-135 (2008) 530.
- [111] J. Barrault, M. Abdellaoui, C. Bouchoule, A. Majesté, J.M. Tatibouët, A. Louloudi, N. Papayannakos, N.H. Gangas, Appl. Catal. B: Environ. 27 (2000) L225.
- [112] J.G. Carriazo, R. Molina, S. Moreno, Appl. Catal. A: Gen. 334 (2008) 168.
- [113] K. Fajerwerg, H. Debellefontaine, Appl. Catal. B: Environ. 10 (1996) L229.
- [114] K.A. Sashkina, V.S. Labko, N.A. Rudina, V.N. Parmon, E.V. Parkhomchuk, J. Catal. 299 (2013) 44.
- [115] J.A. Zazo, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez, Appl. Catal. B: Environ. 65 (2006) 261.
- [116] R.-M. Liou, S.-H. Chen, M.-Y. Hung, C.-S. Hsu, J.-Y. Lai, Chemosphere 59 (2005) 117.
- [117] S. Chaliha, K.G. Bhattacharyya, Catal. Today 141 (2009) 225.
- [118] S.V. Sirotin, I.F. Moskovskaya, Yu.G. Kolyagin, A.V. Yatsenko, B.V. Romanovsky. Rus. J. Phys. Chem. A 85(3) (2011) 390.
- [119] G. Calleja, J.A. Melero, F. Martinez, R. Molina, Water Res. 39 (2005) 1741.
- [120] J.A. Melero, G. Calleja, F. Martinez, R. Molina, Catal. Commun. 7 (2006) 478.
- [121] J.A. Melero, G. Calleja, F. Martinez, R. Molina, M.I. Pariente, Chem. Eng. J. 131 (2007) 245.
- [122] J.A. Botas, J.A. Melero, F. Martinez, M.I. Pariente, Catal. Today 149 (2010) 334.

- [123] L. Xiang, S. Royer, H. Zhang, J.-M. Tatibouët, J. Barrault, S. Valange, J. Hazard. Mater. 172 (2009) 1175.
- [124] Z. Gabelica, A. Charmot, R. Vataj, R. Soulimane, J. Barrault, S. Valange, J. Therm. Anal. Calorim. 95 (2) (2009) 445.
- [125] J. Li, J. Gu, H. Li, Y. Liang, Y. Hao, X. Sun, L. Wang, Micropor. Mesopor. Mater. 128 (2010) 144.
- [126] M. N. Timofeeva, M. S. Melgunov, O. A. Kholdeeva, M. E. Malyshev, A. N. Shmakov, V. B. Fenelonov, Appl. Catal. B: Environ. 75 (2007) 290.
- [127] M.N. Timofeeva, M.E. Malyshev, V.N. Panchenko, A.N. Shmakov, A.G. Potapov, M.S. Melgunov, Appl. Catal. B: Environ. 95 (2010) 110.
- [128] M.N. Timofeeva, Z. Hasan, A.Yu. Orlov, V.N. Panchenko, Y.A. Chesalov, I.E. Soshnikov, S. H. Jung, Appl. Catal. B: Environ. 107 (2011) 197.
- [129] P. Shukla, S. Wang, H. Sun, H.-M. Ang, Moses Tadé, Chem. Eng. J. 164 (2010) 255.
- [130] S. Imamura, Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999) 1743
- [131] S. Verenich, K. Roosalu, M. Hautaniemi, A. Laari, J. Kallas, Chem. Eng. J. 108 (2005) 101.
- [132] F.J. Rivas, R. García, J.F. García-Araya, O. Gimeno, J. Hazard. Mater. 153 (2008) 792.
- [133] A. Rubalcaba, M.E. Suárez-Ojeda, J. Carrera, J. Font, F. Stüber, C. Bengoa, A. Fortuny, A. Fabregat, Catal. Today, 124 (2007) 191.

III. HYDROXYLATION DU PHÉNOL

1. Réaction d'hydroxylation du phénol

La réaction d'hydroxylation, contrairement à la réaction d'oxydation qui a pour but une minéralisation totale du phénol, conduit juste aux premiers sous produits de l'oxydation en l'occurrence, le catéchol et l'hydroquinone. Si l'oxydation du phénol s'inscrit dans le cadre de traitement de l'eau en rapport avec la protection de l'environnement, l'hydroxylation au contraire relève d'un intérêt purement industriel.

En effet le catéchol (CAT) et l'hydroquinone (HQ) appelés dihydroxybenzene ont de larges domaines d'application notamment dans le développement photographique, l'industrie pharmaceutique et agrochimique, la synthèse des intermédiaires chimiques comme inhibiteurs de polymérisation ou encore en médecine comme antioxydants [1].

De plus, l'hydroxylation de certains dérivés phénolés allant à la formation des quinones trouve un grand intérêt dans l'industrie pharmaceutique. En effet, le 2,3,5-triméthyl-1,4-benzoquinone, intermédiaire clé dans la synthèse de la vitamine E, est obtenu par hydroxylation du 2,3,5-triméthylphénol par le peroxyde d'hydrogène. Aussi le 2,6-di-t-butyl-1,4-benzoquinone, produit de l'hydroxylation du 2,6-di-t-butylphénol, est un antioxydant utilisé efficacement dans les traitements anti-âge.

2. Étude bibliographique de l'hydroxylation catalytique du phénol

L'intérêt de l'hydroxylation du phénol a été établi initialement par des catalyseurs dopés au titane pouvant être employés dans des conditions modérées en utilisant H_2O_2 comme oxydant. Par la suite, divers catalyseurs ont été préparés et testés en hydroxylation du phénol par le peroxyde d'hydrogène. Dans la plus part des cas, le taux de conversion du phénol est faible, l'intérêt essentiel de cette réaction reste en rapport étroit avec leur sélectivité en dihydroxybenzene.

2.1. Hydroxylation du phénol sur des supports microporeux

Les tamis moléculaires titanosilicatés tels que les matériaux TS-1 (structure MFI) et TS-2 (structure MEL) ont été auparavant les seuls utilisés en oxydation catalytique sélective

utilisant le peroxyde d'hydrogène dilué [2, 3]. En plus de l'hydrophobicité de ces matériaux, le rôle essentiel de la matrice zéolitique est la stabilisation des centres redox isolés.

Depuis l'application des titanosilicates type TS-1 dans la production commerciale du dihydroxybenzene à partir de l'hydroxylation du phénol par H_2O_2 [4], d'autres synthèses ont vu le jour [5-8]. Divers métallo-silicates ont été synthétisés pour l'oxydation sélective du phénol comme VS-1 [9] et VS-2 [10,11] à base de vanadium ou Sn-silicalites [12,13] à base d'étain. Toutefois, pour l'ensemble de ces catalyseurs, l'efficacité de H_2O_2 pour la formation du dihydroxybenzene est plus faible et le rapport molaire CAT/HQ est plus élevé comparé à ceux obtenus en présence de TS-1. C'est pourquoi récemment, d'autres auteurs [14-22] ont élaboré pour l'hydroxylation du phénol d'autres catalyseurs type TS-1. Wilkenh Oner et al. [23] ont exprimé la vitesse de la cinétique d'hydroxylation du phénol et ont conclu que la structure des pores et la surface externe de TS-1 joue un rôle important dans la conversion du phénol et dans la vitesse de formation des produits. Selon Klaewkla et al. [24], à des rapports molaires similaires Si/Ti, le bimétallique Ti-Sn-S-1 est plus performant en hydroxylation du phénol que TS-1.

Les performances catalytiques des titanosilicates type TS-1 ont été fortement liées à la dimension des molécules du substrat et de l'oxydant, la nature du solvant, la dimension cristalline du solide, la structure poreuse et à l'hydrophobicité [23, 25]. De plus selon Kerton et al. [25], en présence de larges cristallites de TS-1, l'hydroxylation du phénol s'effectue uniquement à la surface externe du matériau alors qu'en présence de petites cristallites de TS-1, la réaction peut s'effectuer à l'extérieur des cristallites ou dans les sites internes de la structure poreuse. Tsai et al. [20] ont montré que la structure des pores des différents titanosilicates TS-1 affecte de façon significative le taux de conversion du phénol ainsi que la sélectivité. Bianchi et al. [26] ont comparé en hydroxylation du phénol les catalyseurs TS-1 et TS-1B. Ce dernier est préparé post-synthèse par modification du TS-1 avec NH_4HF_2 . Ces auteurs rapportent qu'en présence de TS-1B, une meilleure sélectivité est obtenue probablement à cause du changement des propriétés de surface du catalyseur et/ou à la présence de nouvelles espèces Ti non tétraédrique générées par le traitement post-synthèse.

L'ensemble des travaux en hydroxylation du phénol en présence des catalyseurs type TS-1 font état de la formation de la benzoquinone (BQ) en plus du catéchol et de l'hydroquinone. Klaewkla et al. [17] rapportent que l'incorporation de l'étain dans les titanosilicates type TS-1 augmente non seulement la conversion du phénol mais aussi celle de la benzoquinone formée. De plus le résidu noir formé lors de la transformation de la

benzoquinone bloque les pores du catalyseur et de ce fait diminue l'activité du catalyseur et donc la vitesse de la réaction.

Les aluminophosphates à base de titane tels que TiAPO-5 [27] sont très actifs en hydroxylation des phénols substitués alors que TiSAPO-5 [28] est plutôt actif dans l'hydroxylation du phénol mais avec un rapport molaire CAT/HQ plutôt faible. Dans le matériau TiSAPO-5, une portion de P(V) de l'aluminophosphate est substituée par Si(IV) avant l'incorporation du titane.

Dans la série des supports microporeux, des tamis moléculaires carbonés (CMS) ont été testés en hydroxylation du phénol [29]. Divers métaux en présence de supports microporeux ont été également synthétisés pour cette réaction. A cet effet, une série de nanoparticules d'oxyde de fer immobilisé sur résine a montré une grande activité en hydroxylation du phénol attribuée selon les auteurs aux nanoparticules β -FeOOH à l'intérieur de la résine [30].

Les zéolites ont été aussi largement utilisées comme par exemple ; H-ZSM-5, H-MOR ou H-BEA [31] mais elles ont été surtout employées dans cette réaction comme support. A cet effet, divers catalyseurs ont été testés en hydroxylation du phénol comme : Fe/HY [32], M-Y (M= Fe, Cr et Bi) [33] ou (M= Cu, Ni et Zn) [34], Fe-Co-NaY [35] ou encore Fe-ZSM-5 et Cu-ZSM-5 [36]. Maurya et al. [37] ont encapsulé des complexes de Cr(III), Fe(III), Bi(III), Ni(II) et Zn(II) dans la zéolite Y et ont observé que le solide à base de Fe(III) possédait les meilleures performances catalytiques en hydroxylation du phénol comparé aux autres métaux. Récemment, la nano-zéolite L modifiée par le fer a montré une grande activité dans l'hydroxylation du phénol en milieu acétique [38]. D'autres catalyseurs comme Sn-MFI [39], des complexes de cuivre, de cobalt ou de zinc encapsulé dans les zéolites Y et ZSM-5 [40] ou complexe de nickel dans NaY [41] ont montré une certaine sélectivité en dihydroxybenzene dans l'hydroxylation du phénol par H_2O_2 .

Les aluminophosphates incorporés par diverses espèces métalliques se sont aussi avérés actifs et sélectifs en hydroxylation du phénol comme le cas de Cu-AlPO₄-5 [42] ou FeAPO-11 et Fe-Mn-APO-11 [43]. Très récemment Zhao et al. [44] ont montré que la sélectivité de FeAlPO-5 en dihydroxybenzene est étroitement liée aux propriétés structurales du matériau découlant elles même de la méthode de synthèse utilisée. Chakraborty et al. [45] ont montré que ZrAPO-41, un aluminophosphate modifié par le zirconium et préparé par

synthèse hydrothermale est plus actif en hydroxylation du phénol que le matériau préparé par imprégnation du ziconyl ou que l'aluminophosphate pure APO-41.

Le cuivre est utilisé dans cette réaction sous différentes formes comme par exemple le complexe mixte de Cu(II) et de l'oxovanadiun (IV) [46] ou sous forme de sel ($\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$) dans l'hydroxylation du phénol [47] ou dans l'hydroxylation du 2,3,6-triméthylphénol [48]. Il est également utilisé sous forme d'hydrotalcite CuNiCoM ($\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}$ ou Fe) [49] ou d'hydrotalcite ternaire CuMgAl [50] ou contenu dans l'hydrotalcite pentatomique (Cu-PHTL) [51]. Karakhanov et al. [52] ont rapporté que l'immobilisation des nanoparticules de cuivre sur la silice donne un catalyseur actif en hydroxylation du phénol avec une sélectivité de 95% en dihydroxybenzene à 70°C en 15 min de réaction.

Des oxydes métalliques comme $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3$ [53], ou des complexes à base de métaux tel que le complexe de cobalt (II) [54] et le complexe macrocycle de nickel (II) [55] ou des complexes à base d'oxydes métalliques comme V-Zr-O [56] et Fe-Mg-Si-O [57] ou encore de l'acide molybdovanado phosphorique supporté sur zircone (ZMVPA) [58] ont été synthétisés et testés en hydroxylation du phénol.

2.2. Hydroxylation du phénol sur des supports mésoporeux

L'utilisation des titanosilicates TS-1 est passée à l'échelle commerciale pour la production du dihydroxybenzene. Cependant ces tamis moléculaires microporeux se limitent aux petites molécules ayant des diamètres de pores inférieurs à 13 Å. La sélectivité en hydroquinone et en catéchol en présence des matériaux microporeux et mésoporeux présente quelques différences. La grande sélectivité en hydroquinone sur TS-1 est attribuée à une sélectivité de forme des micropores [59]. De plus si un grand nombre de ces catalyseurs affichent une attractive catalytique conversion, une sélectivité et une stabilité dans l'hydroxylation du phénol, leur coût élevé et leur faible vitesse de réaction limite davantage leur application à grande échelle. C'est pourquoi l'application des matériaux mésoporeux semble une bonne alternative pour augmenter la vitesse de réaction dans l'hydroxylation du phénol.

Dans le cas des titanosilicates, Corma [60] rapporte que la grande activité de TS-1 [2] par rapport aux catalyseurs mésoporeux à base de titane est attribuée aux espèces de titane dans le cristal titanosilicaté. Les faibles taux de conversion de phénol en présence de Ti-

MCM-41[61] et Ti-HMS [62] sont attribués au pouvoir oxydant relativement faible des espèces titane dans les murs amorphes de ces supports [60]. Wang et al. [63] ont préparé d'autres mésostructures type titanosilicates avec un alkylammonium quaternaire comme surfactant dans des conditions acides pour le matériau JQW-3 et basiques pour JQW-4 et ont montré que leur activité en hydroxylation du phénol est similaire à celle de TS-1 et supérieure à celle de Ti-MCM-41. D'autres titanosilicates et métallo-silicates mésoporeux ont été synthétisés et testés en hydroxylation du phénol comme TiMCM-41 [64, 65], TiHMS [66], Sn-MCM-41 [67] et V-MCM-41 [68].

Des études plus récentes portant sur les matériaux TiHMS, TiMMS [69] et TiMMM [70] ont montré une activité significative de ces catalyseurs dans l'hydroxylation des phénols substitués. Pour cette même réaction, des matériaux mésoporeux type aluminophosphates (Ti-HMA) ont été mis en œuvre par Kapoor et Raj désigné par TAP [71] et par Zhao et Lu désigné par TAPO [72].

Ahn et al. [69] ont rapporté que l'activité de Ti-HMA était supérieure à celle des matériaux Ti-HMS et TiMMS. Xiao et al. [73] ont comparé l'activité catalytique du MTS-9 (un titanosilicate mésostructuré), Ti-JLU-20 et Ti-MCM-41 dans l'hydroxylation du phénol et du 2,3,6-triméthylphénol par H_2O_2 . Ces auteurs rapportent que les sites actifs des espèces Ti dans Ti-JLU-20 sont plus stables que celles dans MTS-9 durant la calcination ou le traitement hydrothermal. Ces résultats sont en accord avec les conclusions de Yang et al. [74] qui rapportent que Ti-JLU-20 possède une mésostructure stable et des sites actifs stables en oxydation par rapport aux matériaux MTS-9 et Ti-MCM-41.

Kubota et al. [75] ont rapporté que Ti-MCM-48 préparé post-synthèse par substitution isomorphique de l'aluminium par le titane a montré des performances catalytiques supérieures à celles obtenues avec les catalyseurs microporeux titanosilicates type TS-1 en hydroxylation du phénol par H_2O_2 . Des matériaux tels que MTS-9 [76], TiHMA [77], Ti-SCMS [78], Ti-MSU [79] et très récemment Ti-SBA-12 et Ti-SBA-16 [80] ont donné également des résultats très promoteurs dans l'hydroxylation du phénol.

Comme pour l'oxydation du phénol, le cuivre et le fer font parti des éléments les plus utilisés dans l'hydroxylation du phénol par le peroxyde d'hydrogène. Le tableau I.III.2.2.1 regroupe quelques travaux sur l'hydroxylation du phénol en présence du cuivre.

Tableau I.III.2.2.1 : Hydroxylation du phénol sur des matériaux mésoporeux à base de cuivre.

Catalyseur	Phénol conversion (%)	Sélectivité (%)			Conditions opératoires	Références
		CAT	HQ	BQ		
Cu-HMS	35.8	65	31	-	T 60°C, Phénol 0.94g, H ₂ O ₂ 10.8ml Cat 0.05g, PhOH:H ₂ O ₂ 1:2, 4h	[81]
Cu-MCM-41	8.32 (par mole de Cu)	66.73	33.27	-	T 70°C, Cat 0.055g, solvant acétonitrile PhOH:H ₂ O ₂ 3.5	[82]
CuAlMCM-41		69.8	30.2	-	T 80°C, Phénol 13g, H ₂ O : 10 ml	[83]
CuNbMCM-41		09.1	90.9	-	Cat 0.2g, H ₂ O ₂ (25mol% / phénol)	
CuO-MCM-48	29.5	39.8	32.7	-	T 80°C, Phénol 1.67g, H ₂ O : 15 ml Cat 0.08g, PhOH:H ₂ O ₂ 3:1, 3h	[84]
Cu-SBA-15	59.4	71	26.2	2.8	T 60°C, Phénol 0.94g, H ₂ O ₂ 10.8ml	[85]
Cu/SBA-15	41.9	65	31	4	Cat 0.05g, PhOH:H ₂ O ₂ 1:2, 4h	
CMM (Cu/Si=1/50)	25.1	39.3	59.5	1.2	T 70°C, Phénol 1g, H ₂ O :15 ml Cat 0.05g, PhOH:H ₂ O ₂ 3:1, 4h	[86]
Cu-VSB-5	44.5	27.2	17.3	-	T 60°C, Phénol 0.94g, H ₂ O : 30 ml Cat 0.094g, PhOH:H ₂ O ₂ 1, 4h	[87]
Cu/AL-MCM-41	78	68	32	-	T 80°C, Phénol 0.94g, H ₂ O : 30 ml Cat 0.05g, H ₂ O ₂ 1.6 ml, 2h	[88]
MSCu	52.3	18.4 (taux)	11	-	T 70°C, Cat 0.03g, PhOH:H ₂ O ₂ 1, 5h	[89]
Cu-SBA-16	29.4	60.1	31.4	8.5	T 60°C, solvant CH ₃ CN 4ml,	[90]
CuO/SBA-16	15.7	69.3	0	52.7	Cat 0.05g, PhOH:H ₂ O ₂ 1:2.2, 4h	

Chou et al. [40] ont testé Cu,Al-MCM-41 dans l'hydroxylation du triméthylphénol pour l'obtention du triméthylbenzoquinone, composé intermédiaire dans la préparation de la vitamine E. Une activité maximale est obtenue en présence du matériau dans lequel la MCM-41 est simultanément substitué avec de petites quantités d'Al(III) et de Cu(II). Ces auteurs notent qu'en présence d'acétonitrile comme solvant, les oxydants H₂O₂ et le tert-butyl hydroperoxyde (TBHP) s'avèrent efficaces alors qu'en présence du benzaldéhyde comme solvant, c'est l'oxygène moléculaire qui est préconisé comme oxydant.

Les tamis moléculaires contenant du fer sont connus pour être des matériaux actifs/sélectifs en oxydation catalytique utilisant H₂O₂ ou N₂O comme oxydant [91]. De plus, si presque tous les métaux de transition et d'autres éléments des groupes principaux du tableau périodique ont été introduits dans les tamis moléculaires mésoporeux afin

d'augmenter leur activité catalytique, le fer apparaît parmi tous ces éléments comme étant très actif en oxydation sélective et particulièrement dans l'hydroxylation du phénol [92,93].

Du et al. [94] ont montré que le matériau Fe-MAP synthétisé avec un surfactant fluoré (FSO-100) est plus actif en hydroxylation du phénol par H_2O_2 que Fe- $AlPO_4$, un aluminophosphate mésoporeux préparé à partir du copolymère F127 comme surfactant. Lee et al. [95] ont immobilisé des complexes de fer à la surface de la silice mésoporeuse Si-MCM-41 par greffage avec le 3-amino propyl trimethoxy silane et ont obtenu une sélectivité significative au dihydroxybenzene.

Han et al. [96] rapportent que si Fe-MCM-41 affiche une faible activité dans l'hydroxylation du phénol, MFS-9, un ferrosilicate mésostructuré montre une activité relativement élevée par rapport au catalyseur FeS-1 (Fe-silicalite-1) [97]. Dans cette dernière étude, les auteurs signalent également une très faible activité de FeS-1 dans l'hydroxylation du 2,3,6-triméthylphénol. Ils rapportent que ces composés sont plus larges que la dimension des pores de FeS-1, ce qui rend les sites actifs du catalyseur inaccessibles pour ces molécules volumineuses. A l'inverse, MFS-9 semble très actif et sélectif dans l'hydroxylation du 2,3,6-triméthylphénol, c'est la raison pour laquelle ces auteurs le préconisent dans l'hydroxylation des molécules volumineuses.

Trejda et al. [98] ont introduit du fer dans trois matrices différentes; un silicate MCM-41, un aluminosilicate AlMCM-41 et un silicate de niobium NbMCM-41 par immobilisation de l'acide ferrocénacétique (FAA). Ces auteurs ont noté qu'une réaction de polymérisation du phénol prédominait la réaction d'hydroxylation en présence du FAA et que la nature du polymère formé est fortement liée au type et à la composition de la matrice utilisée pour immobiliser le FAA. Dubey et al. [99] ont préparé un autre type de matériau sélectif en hydroxylation du phénol en partant d'un matériau mésoporeux polymère-silicate et en le fonctionnalisant avec le ferrocène.

Choi et al. [100] ont montré que l'activité de Fe-MCM-41 est supérieure à celles de FeO_x /MCM-41 (sel de fer imprégné sur MCM-41) et de Fe-NP_s (nanoparticules de Fe_2O_3) à cause du haut degré de dispersion des espèces Fe atteint dans le matériau Fe-MCM-41 lors de la formation de la liaison Fe-O-Si dans la structure méso poreuse.

Le tableau I.III.2.2.2 regroupe quelques travaux en hydroxylation du phénol catalysée par des matériaux mésoporeux en présence du fer.

Tableau I.III.2.2.2 : Hydroxylation du phénol sur des matériaux mésoporeux à base de fer.

Catalyseur	Phénol conversion (%)	Sélectivité (%)			Conditions opératoires	Références
		CAT	HQ	BQ		
Fe(II)-8-quinolinol/MCM-41	48.2	57.5	41.8	0.7	T 50°C, [PhOH] 0.35 M, Cat 0.1g, PhOH:H ₂ O ₂ 1, 6h	[101]
FeCl ₃ /ATMS/Si-MCM-41	35.2	68.1	31.1	0.8	T 60°C, [PhOH] 1.6 M, Cat 0.05g, PhOH:H ₂ O ₂ 1, 4h	[95]
Fe-MCM-48	43.6	73.3	24.4	-	T 60°C, [PhOH] 1 M, Cat 0.1g, PhOH:H ₂ O ₂ 1, 4h	[102]
MFS-9	14.3	51.0	47.8	1.2	T 80°C, Phénol/Cat 5%, PhOH:H ₂ O ₂ 3:1, 4h	[96]
Fe-HCMSC	28.7	53.8	32.4	1.0	T 60°C, [PhOH] 200g/L, Cat 4g/L, PhOH:H ₂ O ₂ 3, 3h	[103]
Cu-HCMSC	23.0	47.4	36.7	0.8		
Fe-HMS	20.6	61.0	37.7	1.3	T 84°C, WHSV 49.62 h ⁻¹ , Cat 0.66g, PhOH:H ₂ O ₂ 3	[104]
Fe ₂ O ₃ /HMS	06.23	59.3	31.2	9.5		
Fe-MCM-41	60 (10 min)	68	32	-	T 70°C, Phénol 0.47g, acétonitrile	[100]
FeO _x /MCM-41	52 (50 min)	72	28	-	Cat 0.03g, PhOH:H ₂ O ₂ 1	
Fe-MCM-41	25.3	78.4	19.8	-	T 20°C, Phénol 1g, H ₂ O : 8.4ml	[105]
Fe/MCM-41	22.7	69.3	-	-	Cat 0.05g, PhOH:H ₂ O ₂ 3:1, 2h	
MFS (Fe/Si=1.5)	56.0	69 (CAT+HQ)	-	-	T 50°C, Phénol 0.47g, H ₂ O : 15ml, Cat 0.03g, PhOH:H ₂ O ₂ 1, 3h	[106]
Fe-MAP (Fe/Fe+Al=10)	22.8	60.7	34.8	4.5	T 80°C, Phénol 1g, H ₂ O : 10 ml, Cat 50 mg, PhOH:H ₂ O ₂ 3:1, 5h	[94]
Fe-Ce-SBA-15	15.7	39.81	58.52	1.3	T 40°C, Phénol 2g, H ₂ O : 16.8 ml, Cat 0.1g, PhOH:H ₂ O ₂ 3:1, 2h	[107]
Fe-Pt /RH-AlMCM-41	28.6	48.63	51.36	-	T 70°C, Cat 0.05g, PhOH:H ₂ O ₂ 3:1, 2h	[108]
Fe(III)salicylamide-MCM-41	64.6	67.4	30.2	2.4	T 80°C, Phénol 0.47g, H ₂ O : 10ml, Cat 0.05g, PhOH:H ₂ O ₂ 1, 2h	[109]
Fe,Al-MMM-2	22	05 (taux)	58	-	T 40°C, [Phénol] 0.1M, pH 6.2, Cat 1g/L, PhOH:H ₂ O ₂ 1:2, 75min	[110]
RH-Fe	95.2	61.3	38.7	-	T 70°C, Phénol 1.88g, H ₂ O : 10 ml, Cat 0.03g, PhOH:H ₂ O ₂ 1:2, 2h	[111]
Fe-MCM-41 nanoparticules	22	65	45	-	T 60°C, Phénol 1g, H ₂ O : 10 ml, Cat 0.05g, PhOH:H ₂ O ₂ 3:1, 2h	[112]

Liu et al. [101] ont utilisé la MCM-41 comme support pour le complexe fer (II)-8-quinolinol en hydroxylation du phénol. L'activité de ce catalyseur est deux fois plus importante que celle du complexe non supporté en raison de la densité importante de sites actifs dans les canaux de la silice mésoporeuse.

D'autres tamis moléculaires mésoporeux à base de phosphate et dopés au fer (FePO) sont aussi actifs et pour les quels, les auteurs ont proposé un schéma réactionnel ayant lieu à la surface du catalyseur [113]. Ces auteurs ont également montré que la présence du fer augmente les performances catalytiques et la distribution des produits du tamis moléculaire mésoporeux à base de phosphate (FePO) par rapport à celui de l'ion phosphate cristallin.

Si le fer et le cuivre restent les plus étudiés, d'autres métaux de transition ont été incorporés dans des silices mésoporeuses et utilisés dans l'hydroxylation du phénol comme les catalyseurs V-HMS [114], (Cr)MCM-41 [115], Th-MCM-41 et U-MCM-41 [116] ainsi que des bimétalliques Sn-Zn-MCM-41 [117]. La toxicité du métal utilisé n'est pas prise en compte en hydroxylation contrairement à la réaction d'oxydation.

Références bibliographiques

- [1] R.A. Sheldon, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 66 (1991) 33.
- [2] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, *US Pat.* 4410501 (1983).
- [3] J.S. Reddy, S. Sivasanker, P. Ratnasamy, *J. Mol. Catal.* 71 (1992) 373.
- [4] B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 47 (1987) 413.
- [5] B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 37 (1988) 413.
- [6] A. Kumar, P. Ratnasamy, *J. Catal.* 131 (1991) 294.
- [7] J.A. Martens, Ph. Buskens, P.A. Jacobs, *Appl. Catal. A: Gen.* 99 (1993) 71.
- [8] G. Bellussi, M.S. Rigutto, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 85 (1994) 177.
- [9] M.S. Rigutto and H. Van Bekkum, *Appl. Catal.* 68 (1991) L1.
- [10] P.R. Hari Prasad Rao, A.V. Ramaswamy, *Appl. Catal. A: Gen.* 23 (1993) 225.
- [11] P.R. Hari Prasad Rao, A.V. Ramaswamy, *Appl. Catal. A: Gen.* 93 (1993) 123.
- [12] N.K. Mal. V. Ramaswamy, S. Ganapathy, A.V. kamaswamy, *Appl. Catal. A: Gen.* 125 (1995) 233.
- [13] N.K. Mal, A.V. Ramaswamy, *J. Molec. Catal. A: Chem.* 105 (1996) 149.
- [14] J.L. Grieneisen, H. Kessler, E. Fache, A.M. Le Govic, *Micropor. Mesopor. Mater.* 37 (2000) 379.
- [15] M.R. Prasad, G. Kamalakar, S.J. Kulkarni, K.V. Raghavan, K.N. Rao, P.S. Sai Prasad, S.S. Madhavendra, *Catal. Commun.* 3 (2002) 399.
- [16] T. Yokoi, P.Wu, T. Tatsumi, *Catal. Commun.* 4 (2003) 11.
- [17] R. Klaewkla, S. Kulprathipanja, P. Rangsunvigit, T. Rirksomboon, W. Rathbun, L. Nemeth, *Chem. Eng. J.* 129 (2007) 21.
- [18] K. Yube, M. Furuta, N. Aoki, K. Mae, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 327 (2007) 278.
- [19] K. Yube, M. Furuta, K. Mae, *Catal. Today* 125 (2007) 56.
- [20] S-T. Tsai, P-Y. Chao, T-C. Tsai, I. Wang, X. Liu, X-W. Guo, *Catal. Today* 148 (2009) 174.
- [21] W. Fan, B. Fan, X. Shen, J. Li, P. Wuc, Y. Kubota, T. Tatsumi, *Micropor. Mesopor. Mater.* 122 (2009) 301.

- [22] Y. Zuo, W. Song, C. Dai, Y. He, M. Wang, X. Wang, X. Guo, J. Mol. Catal. A: Chem. 453 (2013) 272.
- [23] U. Wilkenh Oner, G. Langhendries, F. van Laar, G.V. Baron, D.W. Gammon, P.A. Jacobs, E. van Steen, J. Catal. 203 (2001) 201.
- [24] R. Klaewkla, S. Kulprathipanja, P. Rangsunvigit, T. Rirksomboon, L.T. Nemeth, Chem. Commun. (2003) 1500.
- [25] O.J. Kerton, P. McMorn, D. Bethell, F. King, F. Hancock, A. Burrows, C.J. Kiely, S. Ellwood, G. Hutchings, Phys. Chem. Chem. Phys. 7 (2005) 2671.
- [26] D. Bianchi, R. D'Aloisio, R. Bortolo, M. Ricci, Appl. Catal. A : Gen. 327 (2007) 295.
- [27] R.J. Mahalingam, P. Selvam, Chem. Lett. (1999) 455.
- [28] B.-Y. Hsu, S. Cheng, J.-M. Chen, J. Mol. Catal. A: Chem. 149 (1999) 7.
- [29] S. Li, G. Li, G. Li, G. Wua, C. Hu, Micropor. Mesopor. Mater. 143 (2011) 22.
- [30] D. Wang, Z. Liu, F. Liu, X. Ai, X. Zhang, Y. Cao, J. Yu, T. Wu, Y. Bai, T. Li, X. Tang, Appl. Catal. A: Gen. 174 (1998) 25.
- [31] T. Atoguchi, T. Kanougi, T. Yamamoto, S. Yao, J. Mol. Catal. A: Chem. 220 (2004) 183.
- [32] J. Long, X. Wang, Z. Ding, Z. Zhang, H. Lin, W. Dai, X. i Fu, J. Catal. 264 (2009) 163.
- [33] M.R. Maurya, S.J.J. Titinchi, S. Chand, J. Mol. Catal. A: Chem. 193 (2003) 165.
- [34] M.R. Maurya, S.J.J. Titinchi, S. Chand, J. Mol. Catal. A: Chem. 201 (2003) 119.
- [35] J.-N. Park, J. Wang, K.Y. Choi, W.-Y. Donga, S.-I. Hong, C.W. Lee, J. Mol. Catal. A: Chem. 247 (2006) 73.
- [36] A. Luz Villa, C. Augusto Caro, C. Montes de Correa, J. Mol. Catal. A: Chem. 228 (2005) 233.
- [37] M.R. Maurya, S.J.J. Titinchi, S. Chand, I.M. Mishra, J. Mol. Catal. A: Chem. 180 (2002) 201.
- [38] F. Adam, J.-T. Wong, E.-P. Ng, Chem. Eng. J. 214 (2013) 63.
- [39] P.S. Niphadkar, M.S. Kotwal, S.S. Deshpande, V.V. Bokade, P.N. Joshi, Mater. Chem. Physics 114 (2009) 344.
- [40] B.P. Nethravathi, K.N. Mahendra, J. Porous. Mater. 17 (2010) 107.
- [41] M. Salavati-Niasari, M. Bazarganipour, Catal. Commun. 7 (2006) 336.
- [42] B. Chou, J.L. Tsai, S. Cheng, Micropor. Mesopor. Mater. 48 (2001) 309.

- [43] E. Armengol, M.L. Cano, A. Corma, H. Garcia, M.T. Navarro, *Chem. Commun.* (1995) 519.
- [44] X. Zhao, Z. Sun, Z. Zhu, A. Li, G. Li, X. Wang, *Catal. Lett.* 143 (2013) 657.
- [45] D. Chakraborty, J.N. Ganguli, C.V.V. Satyanarayana, *Micropor. Mesopor. Mater.* 137 (2011) 65.
- [46] M.R. Maurya, S. Sikarwar, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 263 (2007) 175.
- [47] F-S. Xiao, J. Sun, X. Meng, R. Yu, H. Yuan, J. Xu, T. Song, D. Jiang, R. Xu, *J. Catal.* 199 (2001) 273.
- [48] X. Meng, Z. Sun, S. Lin, M. Yang, X. Yang, J. Sun, D. Jiang, F-S. Xiao, S. Chen, *Appl. Catal. A: Gen.* 236 (2002) 17.
- [49] A. Dubey, S. Kannan, S. Velu, K. Suzuki, *Appl. Catal. A: Gen.* 238 (2003) 319.
- [50] S. Kannan, A. Dubey, H. Knozinger, *J. Catal.* 231 (2005) 381.
- [51] C-X. Chen, C-H. Xua, L-R. Feng, F-L. Qiu, J-S. Suo, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 252 (2006) 171.
- [52] E.A. Karakhanov, A.L. Maximov, Y.S. Kardasheva, V.A. Skorkin, S.V. Kardashev, V. V. Predeina, M.Yu. Talanova, E. Lurie-Luke, J.A. Seeley, S.L. Cron, *Appl. Catal. A: Gen.* 385 (2010) 62.
- [53] S. Shylesh, T. Radhika, K. Sreeja Rani, S. Sugunan, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 236 (2005) 253.
- [54] J.L. van Wyk, S.F. Mapolie, A. Lennartson, M. Hakansson, S. Jagner, *Inorganica Chimica Acta* 361 (2008) 2094.
- [55] V.K. Bansala, P.P. Thankachana, R. Prasad, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 316 (2010) 131.
- [56] R.B. Yang, F.S. Xiao, D. Wu, Y. Wu, S.L. Qiu and R.R. Xu, *Catal. Today* 51 (1997) 39.
- [57] C. Xiong, Q. Chen, W. Lu, H. Gao, W. Lu, Z. Gao, *Catal. Lett.* 69 (2000) 231.
- [58] K.M. Parida, Sujata Mallick, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 279 (2008) 104.
- [59] B. Notari, *Catal. Today* 18 (1993) 163.
- [60] A. Corma, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2373.
- [61] T. Blasco, A. Corma, M.T. Navarro, J. Perez Pariente, *J. Catal.* 156 (1995) 65.
- [62] W. Zhang, M. Froba, J. Wang, P.T. Tanev, J. Wong, T.J. Pinnavia, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 9164.

- [63] R.Wang, L. Hu, B. Chu, L. Zhao, G.Zhu, S.Qiu, Catal. Commun. 6 (2005) 485.
- [64] A. Corma, M.T. Navrro, J. Perez-Pariente, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1994) 147.
- [65] C.H. Rhee, J.S. Lee, Catal. Lett. 40 (1996) 261.
- [66] P.T. Tanev, M. Chibwe, T.J. Pinnavaia, Nature 368 (1994) 321.
- [67] T.Kr. Das, K. Chaudhari, A.J. Chandwadkar, S. Sivasanker, Chem. Commun. (1995) 2495.
- [68] D. Wei, W-T. Chueh, G.L. Haller, Catal. Today 51 (1999) 501.
- [69] W.-S. Ahn, N.-K. Kim, S.-Y. Jeong, Catal. Today 68 (2001) 83.
- [70] N.N. Trukhan, V.N. Romannikov, E.A. Paukshtis, A.N. Shmakov, O.A. Kholdeeva, J. Catal. 202 (2001) 110.
- [71] M.P. Kapoor, A. Raj, Appl. Catal. A: Gen. 203 (2000) 311.
- [72] X.S. Zhao, G.Q. Lu, Micropor. Mesopor. Mater. 44-45 (2001) 185.
- [73] F-S. Xiao, J. Colloid Interface Sci. 10 (2005) 94.
- [74] X.Y. Yang, Y. Han, K.F. Lin, G. Tian, Y.F. Feng, X.J. Meng, Y. Di, Y.C. Du, Y.L. Zhang, F.S. Xiao, Chem. Commun. 22 (2004) 2612.
- [75] Y. Kubota, Y. Koyama, T. Yamada, S. Inagaki, T. Tatsumi, Chem. Commun. (2008) 6224.
- [76] F.S. Xiao, Y. Han, Y. Yu, X.J. Meng, M. Yang, S. Wu, J. Am. Chem SOC. 124(6) (2002) 888.
- [77] S.K. Mohapatra, F. Hussain, P. Selvam, Catal. Commun. 4 (2003) 57.
- [78] M.V. Barmatova, I.D. Ivanchikova, O.A. Kholdeeva, A.N. Shmakov, V.I. Zaikovskii, M. S. Melgunov, Catal. Lett. 127 (2009) 75.
- [79] S. Song, W. Zhao, L. Wang, J. Chu, J.Qu, S. Li, L.Wang, T.Qi, J. Colloid Interface Sci. 354 (2011) 686.
- [80] A. Kumar, D. Srinivas, J. Mol. Catal. A: Chem. 368-369 (2013) 112.
- [81] Z. Fu, J. Chen, D. Yin, D. Yin, L. Zhang, Y. Zhang, Catal. Lett. 66 (2000) 105.
- [82] L. Noreña-Franco, I. Hernandez-Perez, J. Aguilar-Pliego, A. Maubert-Franco, Catal. Today 75 (2002) 189.
- [83] I. Sobczak, M. Ziolk, M. Renn, P. Decyk, I. Nowak, M. Daturi, J-C. Lavalley, Micropor. Mesopor. Mater. 74 (2004) 23.

- [84] L.-L. Lou, S. Liu, *Catal. Commun.* 6 (2005) 762.
- [85] L. Wang, A. Kong, B. Chen, H. Ding, Y. Shan, M. He, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 230 (2005) 143.
- [86] H. Tang, Y. Ren, B. Yue, S. Yan, H. He, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 260 (2006) 121.
- [87] Y. Jiang, Q. Gao, *Mater. Lett.* 61 (2007) 2212.
- [88] K.M. Parida, D. Rath, *J. Colloid Interface Sci.* 340 (2009) 209.
- [89] T. Jianting, X. Hongchuan, S. Weiguang, L. Jian, L. Can, Y. Qihua, *Chin. J. Catal.* 31 (2010) 386.
- [90] Y. Dong, X. Niu, Y. Zhu, F. Yuan, H. Fu, *Catal. Lett.* 141 (2011) 242.
- [91] A. Ribera, I.W.C.E. Arends, S. de Vries, J. Perez-Ramirez, R.A. Sheldon, *J. Catal.* 195 (2000) 287.
- [92] N.S. Nesterenko, O.A. Ponomoreva, V.V. Yuschenko, I.I. Ivanova, F. Testa, F.D. Renzo, F. Fajula, *Appl. Catal. A: Gen.* 254 (2003) 261.
- [93] A. Szegedi, Z. Konya, D. Mehn, E. Solyma r, G. Pal-Borbely, Z.E. Horvath, L.P. Biro, I. Kiricsi, *Appl. Catal. A: Gen.* 272 (2004) 257.
- [94] Y. Du, Y. Yang, S. Liu, N. Xiao, Y. Zhang, F.S. Xiao, *Micropor. Mesopor. Mater.* 114 (2008) 250.
- [95] C.W. Lee, D.H. Ahn, B. Wang, J.S. Hwang, S-E. Park, *Micropor. Mesopor. Mater.* 44-45 (2001) 587.
- [96] Y. Han, X. Meng, H. Guan, Y. Yu, L. Zhao, X. Xu, X. Yang, S. Wu, N. Li, F.S. Xiao, *Micropor. Mesopor. Mater.* 57 (2003) 191.
- [97] Y. Yu, G. Xiong, C. Li, F.-S. Xiao, *J. Catal.* 194 (2000) 487.
- [98] M. Trejda, M. Ziolek, *Catal. Today* 101 (2005) 109.
- [99] A. Dubey, M. Choi, R. Ryoo, *Green. Chem.* 8 (2006) 144.
- [100] J-S. Choi, S-S. Yoon, S-H. Jang, W-S. Ahn, *Catal. Today* 111 (2006) 280.
- [101] C. Liu, Y. Shan, X. Yang, X. Ye, Y. Wu, *J. Catal.* 168 (1997) 35.
- [102] W. Zhao, Y. Luo, P. Deng, Q. Li, *Catal. Lett.* 73(2-4) (2001) 199.
- [103] H-C. Jeong, I-W. Shim, K.Y. Choi, J.K. Lee, J-N. Park, C.W. Lee, *Korean J. Chem. Eng.* 22(5) (2005) 657.
- [104] H. Liu, G. Lu, Y. Guo, Y. Guo, J. Wang, *Nanotechnology* 17 (2006) 997.

- [105] C. Wua, Y. Kong, F. Gao, Y. Wub, Y. Lu, J. Wang, L. Dong, *Micropor. Mesopor. Mater.* 113 (2008) 163.
- [106] H. Xin, J. Liu, F. Fan, Z. Feng, G. Jia, Q. Yang, C. Li, *Micropor. Mesopor. Mater.* 113 (2008) 231.
- [107] Y. Zhang, F. Gao, H. Wan, C. Wu, Y. Kong, X. Wu, B. Zhao, L. Dong, Y. Chen, *Micropor. Mesopor. Mater.* 113 (2008) 393.
- [108] J. Chumee, N. Grisdanurak, S. Neramittagapong, J. Wittayakun, *Brazilian J. Chem. Eng.* 26(02) (2009) 367.
- [109] K. M. Parida, S. Singha, P. C. Sahoo, *Catal. Lett.* 136 (2010) 155.
- [110] M.N. Timofeeva, M.E. Malyshev, V.N. Panchenko, A.N. Shmakov, A.G. Potapov, M.S. Melgunov, *Appl. Catal. B: Environ.* 95 (2010) 110.
- [111] F. Adam, J. Andas, I. Ab. Rahman, *Chem. Eng. J.* 165 (2010) 658.
- [112] Y. Jiang, K. Lin, Y. Zhang, J. Liu, G. Li, J. Sun, X. Xu, *Appl. Catal. A: Gen.* 445-446 (2012) 172.
- [113] D.Yu, C. Wu, Y. Kong, N. Xue, X. Guo, W. Ding, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 14394.
- [114] J.S. Reddy, P. Liu, A. Sayari, *Appl. Catal. A: Gen.* 148 (1996) 7.
- [115] R.J. Mahalingam, S.K. Badamali, P. Selvam, *Chem. Lett.* (1999) 1141.
- [116] R. Tismaneanu, B. Raya, R. Khalfin, R. Semiat, M.S. Eisen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 171 (2001) 229.
- [117] S. Jiang, Y. Kong, J. Wang, X. Ren, Q. Yan, *J. Porous. Mater.* 13 (2006) 341.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

1. Techniques de caractérisation des matériaux

Diverses techniques expérimentales ont été utilisées pour caractériser nos solides.

1.1. Analyse chimique par absorption atomique

La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) permet de connaître la composition chimique et la teneur en métal d'un échantillon. C'est une technique d'analyse élémentaire qui impose que l'élément à analyser soit transformé à l'état atomique. Pour cela, l'échantillon est porté à des températures très élevées pour lesquelles les combinaisons chimiques engagées pour l'élément sont détruites.

L'atome dans son état fondamental absorbe l'énergie lumineuse à une longueur d'onde spécifique et passe à un état d'excitation. Un détecteur mesure la quantité de lumière absorbée et un signal électronique est alors produit en fonction de l'intensité lumineuse. Les longueurs d'onde et les intensités énergétiques absorbées sont fonction de la nature et de la concentration de l'élément, ce qui permet de le détecter (analyse qualitative) et/ou de le doser (analyse quantitative).

Mode opératoire

Une masse de 50 mg de l'échantillon est dissoute dans 10ml d'une solution acide (2.5mL HCl /7.5mL HNO₃). La solution obtenue est analysée par absorption atomique sur un appareil type Varian controlled SpectrAA dans un domaine allant de 190 à 900 nm.

En pratique, on réalise une courbe d'étalonnage avec une gamme étalon. Pour de faibles concentrations, l'absorbance est proportionnelle à la concentration selon la loi de Beer-Lambert. En revanche pour des concentrations élevées, on procède à des dilutions suffisantes pour travailler dans un domaine linéaire.

1.2. Diffraction des Rayons X

Cette technique non destructive pour l'échantillon est basée sur la diffraction d'un faisceau monochromatique de rayons X par les plans réticulaires dans un solide ordonné. Elle est utilisée sur la matière afin d'identifier les phases obtenues et d'évaluer leur cristallinité. Lors de l'analyse, chaque microcristal orienté convenablement donne un rayon diffracté formant un angle 2θ avec le faisceau incident.

A l'aide de la loi de Bragg (équation 1), les distances de répétition au sein du réseau peuvent être déterminées.

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

d_{hkl} : la distance séparant deux plans réticulaires

θ : l'angle d'incidence

n : l'ordre de la diffraction

λ : la longueur d'onde du rayonnement incident

Dans le cas des silices mésoporeuses organisées, l'enchaînement des atomes est amorphe mais le matériau possède une structure globale régulière à l'échelle mésoscopique qui permet d'observer des signaux aux petits angles et donc de déterminer le paramètre de maille et le degré d'organisation à longue distance.

Les diffractogrammes de ces matériaux présentent un nombre de raies variables selon la structure du réseau poreux du solide. Ainsi, les valeurs des distances inter-réticulaires permettent de vérifier que les diffractogrammes sont caractéristiques des systèmes étudiés. Les pics de diffraction se situent généralement dans un domaine restreint aux bas angles ($2\theta < 8^\circ$). L'intensité et la largeur des pics caractérisent la cristallinité et la position du pic le plus intense est attribuée à la diffraction provoquée par le plan réticulaire 100 et correspond à une distance d_{100} . L'élargissement de la raie (100) peut être attribué à une variation de la distance de répétition (empilement peu régulier). Les réflexions (110) et (200), caractéristiques d'une phase hexagonale apparaissent à des distances précises qui sont fonction de d_{100} (Tableau II.1.2.1).

Tableau II.1.2.1 : Indexation des réflexions dans une phase hexagonale.

Plan	Indexation des réflexions des plans d_{hkl} par rapport à d_{100}
(100)	$d_{100} = a \sqrt{3} / 2$
(110)	$d_{110} = a / 2 = d_{100} / \sqrt{3}$
(200)	$d_{200} = a \sqrt{3} / 4 = d_{100} / 2$

Parmi ces raies secondaires, la raie (210) est souvent peu intense et noyée dans le bruit de fond. Quant aux deux autres raies (110) et (200), si elles ne sont pas distinctes, elles forment alors une seule raie large. L'absence de ces raies est le signe d'une distorsion du réseau hexagonal et d'un matériau moins bien organisé (Figure II.1.2.1).

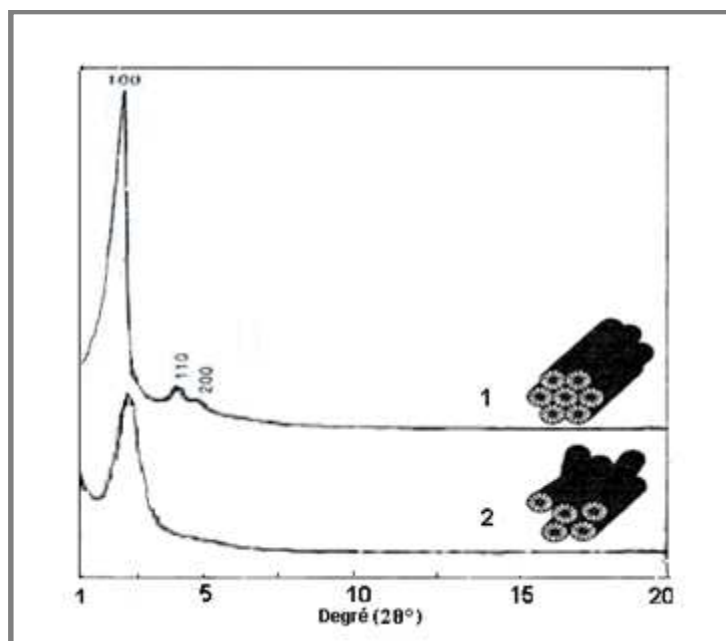


Figure II.1.2.1 : Diffractogrammes X aux bas angles de matériaux mésoporeux

- 1 : arrangement régulier possédant une organisation hexagonale : présence de réflexions secondaires.
- 2 : arrangement non régulier des canaux (type HMS par exemple).

La figure II.1.2.2 schématise l'arrangement des canaux et permet de rendre compte de la relation entre la distance inter-réticulaire (100) et celle entre les centres des pores.

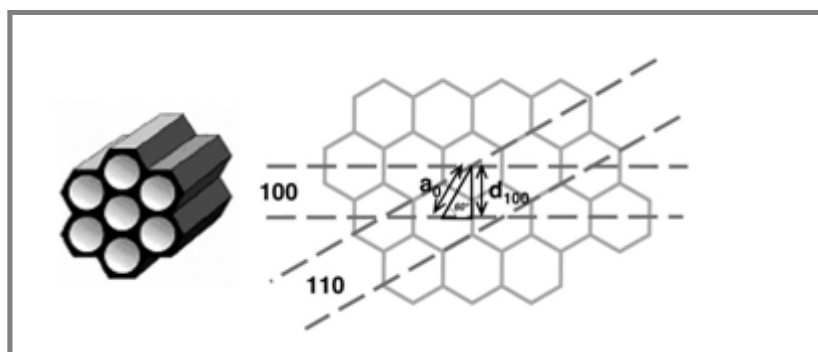


Figure II.1.2.2 : Schéma de l'arrangement des pores.

Mode opératoire

Les données cristallographiques ont été collectées sur un diffractomètre Siemens D500 possédant une cathode $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406\text{\AA}$, 40kV, 50mA) comme source de rayons X. Un balayage continu est effectué entre $(0-10^\circ)$ et $(10-80^\circ)$ avec un pas de $0,02^\circ (2\theta)/s$. L'intensité des raies et l'angle de diffraction (2θ) sont donnés directement sur un enregistreur.

1.3. Adsorption-désorption d'azote

La manométrie d'adsorption-désorption d'azote est une technique très utilisée pour déterminer les propriétés texturales des matériaux poreux. Elle permet d'accéder à la surface spécifique, au volume poreux, à la taille des pores ainsi qu'à leur distribution.

1.3.1. Calcul de la surface spécifique

La théorie B.E.T (Brunauer, Emmet et Teller) [1] permet à partir de l'isotherme d'adsorption de l'azote à 77.4 K dans l'intervalle de pression relative $0 < P/P_0 < 0.3$ de calculer la surface spécifique (m^2g^{-1}). Cette dernière est donnée par la relation suivante :

$$S_{\text{BET}} = (\sigma V_m N_A) / V_{\text{mol}}$$

σ : la surface occupée par une molécule d'azote, $\sigma = 13.6 \text{ \AA}^2$
 V_{mol} : le volume molaire du gaz et N_A la constante d'Avogadro
 V_m : le volume de la monocouche de gaz déterminé à partir de l'équation BET :

$$P/P_0 / [V_a (1 - P/P_0)] = 1/(C V_m) + (C - 1)/(C V_m) \times P/P_0.$$

V_a : le volume de gaz adsorbé à la pression P .

La transformée linéaire BET est tracée en portant $(P/P_0) / V_a (1 - P/P_0)$ en fonction de P/P_0 . On obtient une droite de pente $(C - 1) / V_m C$ (avec $C - 1 / C$ voisin de 1) et l'ordonnée à l'origine $1 / V_m C$ permet d'obtenir V_m . Pour $0,1 < P/P_0 < 0,3$, la zone de validité de l'équation est limitée à l'adsorption de multicouches.

1.3.2. Calcul du volume poreux

Le volume poreux total est déterminé à partir de l'isotherme d'adsorption pour une pression relative P/P_0 proche de 1 (0.987). Le volume gazeux V_{ads} exprimée en $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ est transformé en un volume hydraulique (cm^3/g) par l'équation suivante :

$$V_{\text{liquide}} = \rho_{\text{gaz}} / \rho_{\text{liquide}} \cdot V_{\text{ads}} = 1,547 \cdot 10^{-3} \cdot V_{\text{ads}} \quad \text{Pour } P/P_0 > 0,95$$

V_{liquide} : volume d'azote en cm^3 (liquide) /g.

ρ_{gaz} : masse volumique de l'azote à l'état gazeux.

ρ_{liquide} : masse volumique de l'azote à l'état liquide.

Dans le cas où le solide ne présente pas de microporosité, le volume poreux total calculé sera le volume mésoporeux.

1.3.3. Détermination de la répartition poreuse

La répartition poreuse s'obtient en traçant la courbe dV/dr_p en fonction de r_p et la détermination du diamètre des pores peut être réalisée à l'aide de plusieurs méthodes. Dans ce travail, la distribution de la taille des mésopores des matériaux a été déterminée par la méthode BJH (Barett-Joyner-Halenda) [2].

La méthode BJH permet d'obtenir une distribution des volumes poreux en fonction du rayon des pores. Elle est basée sur l'équation de Kelvin qui relie l'abaissement de la tension de vapeur à un ménisque de rayon r_p . Cependant, la transposition de cette équation au cas d'un gaz sur un matériau poreux n'est pas immédiate, car suite à un phénomène de condensation capillaire qui se produit lors de l'adsorption, le rayon du pore n'est pas le même. Les parois des pores sont recouvertes d'une couche de gaz d'épaisseur t . L'équation de Kelvin devient alors :

$$\boxed{\ln P/P_0 = - \gamma V_m / (r_p - t) RT}$$

avec : γ : tension superficielle

r_p : rayon du pore

t : épaisseur d'une couche adsorbée

En combinant l'équation BET et le rayon du pore en fonction de la pression relative calculée par la méthode BJH, on obtient une relation entre le rayon du pore et le volume adsorbé, qui permet de tracer $V=f(r)$. Par dérivation, on obtient alors la distribution de la taille de pores. Le principe consiste à diviser la branche de désorption de l'isotherme en intervalle de pression relative et à chaque décrétement de pression, le volume désorbé dV provient à la fois de :

- la vidange capillaire des pores dont le rayon correspond aux pressions relatives données par la loi de Kelvin.
- la diminution de l'épaisseur du film adsorbé sur les parois des pores déjà vidés de leur condensat capillaire.

Dans ce raisonnement, on suppose que la structure mésoporeuse est un ensemble de pores cylindriques ouverts, non interconnectés et que la surface de ces mésopores constitue l'intégralité de la surface spécifique développée par le solide.

La connaissance du paramètre de maille a_0 permet, lorsqu'on connaît le diamètre des pores (ϕ_{pore}), d'estimer l'épaisseur moyenne des parois selon l'équation :

$$W_T = a_0 - \phi_{\text{pore}}$$

1.3.4. Type d'isotherme et forme d'hystérésis

L'allure des isothermes d'adsorption-désorption et la forme des hystérèses représentée sur la figure II.1.3.4.1 et classées selon l'IUPAC [3] permettent dans un premier temps de déterminer qualitativement les propriétés texturales du composé étudié.

Dans le cas des matériaux mésoporeux, l'isotherme de type IV montre une augmentation rapide de la quantité d'azote adsorbé pour les pressions relatives faibles. Par la suite, un palier de saturation de dimension variable, apparaît correspondant à un phénomène de condensation capillaire. Aux pressions relatives plus élevées, l'augmentation de la quantité d'azote adsorbée correspond à une adsorption de type multimoléculaire. La condensation capillaire est un phénomène irréversible, autrement dit la courbe de désorption ne suit pas celle d'adsorption d'où la présence d'un phénomène d'hystérésis.

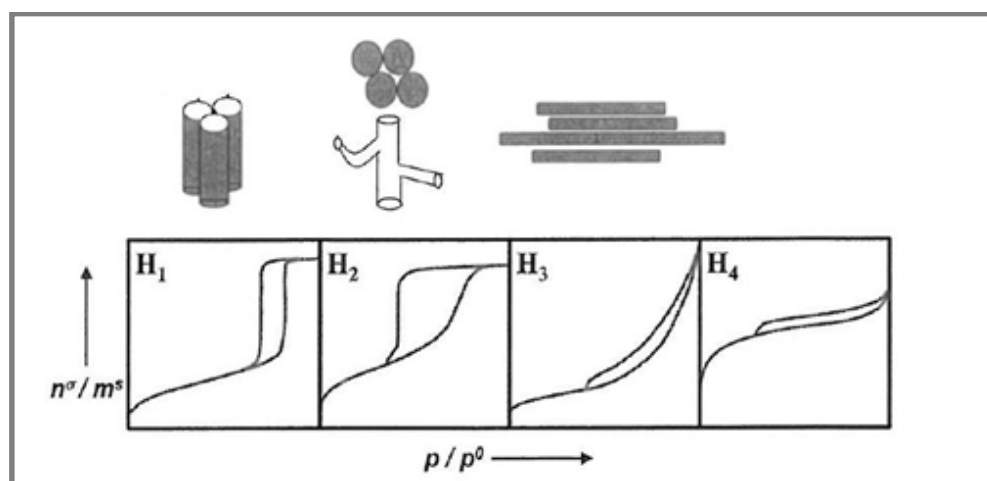


Figure II.1.3.4.1 : Classification des hystérèses pour l'adsorption-désorption de gaz [3].

Les boucles de type H1 et H2 apparaissent sur des isothermes de type IV et sont donc représentatives des composés mésoporeux.

La boucle d'hystérésis H1 présente des branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales. Elle est observée dans le cas d'adsorbants ayant une distribution de taille très étroite de mésopores.

La boucle d'hystérésis H2 présente une branche de désorption ayant une plus grande pente que la branche d'adsorption. Dans ce cas, les branches d'adsorption et de désorption ne sont plus parallèles. Elle est observée dans le cas d'adsorbants possédant un réseau de mésopores interconnectés

Mode opératoire

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote ont été mesurées à 77 K sur un appareil automatisé de physisorption ASAP 2010 M (Micromeritics). L'échantillon est préalablement dégazé sous vide à 573K pendant 4h afin de libérer au mieux la porosité. La cellule de mesure est ensuite placée dans un réservoir isotherme rempli d'azote liquide ce qui permet de maintenir l'échantillon à -196 °C tout au long de la mesure, température à laquelle l'adsorption d'azote gazeux est possible sur une surface solide. L'azote gazeux est introduit dans la cellule sous pression initiale connue et l'analyse est lancée, la procédure d'acquisition et de calcul étant automatisée. La mesure de la différence de pression permet de déterminer la quantité d'azote adsorbé par échantillon (rapportée aux conditions normales de température et de pression) à la pression d'équilibre.

1.4. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie Infrarouge est l'une des techniques optiques les plus couramment utilisées pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Dans une molécule, chaque système diatomique constitue un oscillateur harmonique de fréquence propre ν . Quand cette molécule est soumise à un rayonnement infrarouge, la structure moléculaire se met à vibrer. Ceci a pour effet de modifier les distances interatomiques (vibrations de valence ou d'élongation) et les angles de valence (vibrations de déformation). Les liaisons interatomiques entrent ainsi en vibration à des longueurs d'onde propres à chaque groupement et chacune de ces vibrations donne lieu à une absorption.

La fenêtre spectrale de l'IR qui nous intéresse s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} . On observe ainsi :

- les vibrations d'élongation (ν), signature d'une vibration selon la liaison. On peut de plus distinguer les élongations symétriques des élongations antisymétriques.
- les vibrations de déformation (δ).

Dans le cas des matériaux étudiés, le suivi de certaines bandes (Tableau II.1.4.1) est particulièrement pertinent pour qualifier l'évolution de la surface.

Tableau II.1.4.1 : Principaux nombres d'onde pour l'étude d'une silice

Nombre d'onde (cm^{-1})	Vibration
3300 – 3600	ν (O-H) de l'eau et des silanols de surface
3000	ν (C-H) des groupements $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$ des molécules du tensioactif
1650	δ (H_2O) hors du plan
1500	δ (C-H) des groupements $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$ des molécules du tensioactif
950 – 1300	ν (Si-O) asymétrique des tétraèdres SiO_4
800	ν (Si-O) symétrique des tétraèdres SiO_4
450	δ (O-Si-O) de l'angle de valence des tétraèdres SiO_4

Ces données vont nous permettre d'identifier les groupements présents au sein de la matrice de la silice, tels que les groupements silanols Si-OH et les ponts siloxanes Si-O-Si . De plus, l'apparition ou la disparition de bandes de vibration sont le résultat de la formation de liaison ou la disparition de groupements fonctionnels.

Mode opératoire

Une masse de 4mg de l'échantillon sous forme de poudre est mélangée à 100mg de KBr sec puis pressée sous forme de pastilles. Ces dernières sont placées sur des portes échantillons et positionnées en face du faisceau lumineux. Les spectres FTIR sont enregistrés sur un spectromètre Perkin Elmer. L'acquisition des données est contrôlée par un logiciel permettant d'imposer la résolution et les spectres sont enregistrés en mode transmission dans le domaine des nombres d'onde de 400 à 4000 cm^{-1} .

1.5. Spectroscopie UV-visible à réflexion diffuse

La spectroscopie en réflexion diffuse est basée sur l'analyse du flux lumineux réfléchi par des échantillons solides. Lorsqu'un rayonnement lumineux rencontre une surface, il peut être partiellement transmis et/ou réfléchi et des informations sur la nature du matériau étudié peuvent être ainsi obtenues dans le domaine spectral considéré.

La réflexion diffuse trouve son origine dans les rayonnements, qui après avoir pénétrés plus ou moins profondément dans le matériau, ressortent de celui-ci avec des directions quelconques. Dans ces conditions le rayonnement peut être absorbé partiellement par des molécules présentes dans l'échantillon ou adsorbé à sa surface.

Les grandeurs étudiées sont la transmittance qui est définie comme le rapport du flux lumineux transmis et du flux initial ou l'absorbance qui est donnée par l'expression suivante :

$$A = -\log(T) = \log(\Phi_0/\Phi_t)$$

Φ_0 est le flux lumineux du rayon incident et Φ_t le flux lumineux du rayon transmis.

Cette technique est également connue pour aider à décrire la symétrie de la sphère de coordination pour les ions de transition à travers l'analyse des transitions d-d. Son utilisation nous permet d'obtenir des informations sur l'état de valence et également l'état de coordination des ions de métaux de transition isolés entrant dans la composition des catalyseurs. Elle permet ainsi de donner des informations sur les changements dans l'environnement des ions métalliques dans les tamis moléculaires.

Mode opératoire

Les spectres UV-visible sont enregistrés à température ambiante dans le domaine des longueurs d'ondes comprises entre 200 et 800 nm sur un spectrophotomètre type JASCO V-650 travaillant en transmission et en réflexion diffuse (sphère d'intégration). La ligne de base du spectrophotomètre est obtenue en prenant le sulfate de baryum comme référence.

1.6. Microscopie électronique à balayage couplée à une analyse dispersive en énergie (EDS)

1.6.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage permet une observation de la topologie de la surface et une visualisation directe de la morphologie des particules d'un matériau. Elle fournit des informations sous forme d'images lumineuses résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Le principe général consiste à balayer successivement, ligne par ligne, la surface d'un échantillon avec un faisceau d'électrons de très haute énergie. Les interactions électrons/matière vont créer des ionisations au niveau de la surface de l'échantillon. Des électrons seront alors éjectés.

Des électrons de faible énergie dits électrons secondaires émergent des régions superficielles (surface) de l'échantillon. De ce fait, ils sont très sensibles à la topographie de l'échantillon.

Des électrons dits rétrodiffusés sont éjectés au passage de l'électron incident au voisinage du noyau atomique. Ils entrent ainsi en collision avec les noyaux des atomes de l'échantillon et il en résulte une interaction élastique avec une faible perte d'énergie. Les électrons rétrodiffusés sont sensibles au numéro atomique (Z) des atomes de l'échantillon. C'est pourquoi, ils fournissent des renseignements sur la composition chimique de l'échantillon et des images en contraste de numéro atomique. Les atomes les plus lourds réémettent plus d'électrons. Les zones formées d'atomes ayant un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillantes que d'autres (contraste de phase).

Lorsque les échantillons à observer ne sont pas conducteurs, leur surface est rendue conductrice par métallisation afin d'éviter l'accumulation des charges électriques qui risque de créer des champs parasites et de perturber l'image.

1.6.2. Microanalyse X par EDS

La microscopie électronique à balayage couplée avec un système de microanalyse par dispersion d'énergie (MEB/EDS) est un outil d'investigation complémentaire fréquemment utilisé. La technique MEB permet de visualiser les particules présentes dans un échantillon et la détection des rayons X associée à ces particules élémentaires des caractéristiques chimiques.

La microanalyse X permet une analyse élémentaire ponctuelle par détection des raies caractéristiques X des éléments en présence. Le spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) permet de mesurer l'énergie des rayons X émis lors de l'interaction des électrons avec l'échantillon analysé. Le spectre obtenu permet de façon rapide d'identifier et quantifier les éléments chimiques à l'échelle microscopique.

Le principe de base est le suivant : au contact avec le faisceau incident, des photons X réémis sont captés sur une diode à semi-conducteur puis par un amplificateur et enfin transmis à une chaîne d'analyse multi canal qui va classer les différentes raies des éléments en fonction de leur énergie. Les raies caractéristiques vont toujours par séries, série K, L, et M, dont les intensités relatives sont tabulées pour chaque série. Des tables ou un programme incorporé à l'analyseur permettent de repérer ces raies.

Mode opératoire

Le microscope utilisé type Quanta 400 est couplé à un spectromètre à sélection d'énergie (EDS). Ce dernier est équipé d'une diode Si dopée au Li et un logiciel EDAX Genesis. Les analyses ont été réalisées avec une tension d'excitation de 25 kV et un vide poussé de l'ordre de 10^{-4} Pa.

2. Tests Catalytiques

2.1. Dispositif Expérimental

Les réactions d'oxydation et d'hydroxylation du phénol par le peroxyde d'hydrogène ont été réalisées dans un réacteur statique à double parois d'un volume de 100 ml, équipé d'une électrode de pH et d'un agitateur magnétique (Figure II.2.1.1). Le réacteur est maintenu pour les deux réactions sous flux d'azote jusqu'à ce que la température de travail de 313K soit atteinte grâce à une circulation d'eau thermostatée.



Figure II.2.1.1 : Dispositif expérimental

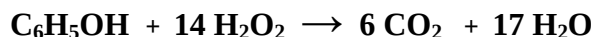
2.2. Conditions Opératoires

2.2.1. Réaction d'oxydation du phénol

La solution aqueuse de phénol de concentration $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ est introduite dans le réacteur puis dégazée par l'azote afin d'exclure la participation de l'air à la réaction d'oxydation.

Une fois la température de 313K atteinte, le phénol est mis en contact avec 1.0 g/L de catalyseur. Le pH du mélange est ensuite ajusté avec une précision inférieure à 0.1 unité par addition de petites quantités de solution diluée de H_2SO_4 0.05 M à l'aide d'une seringue. Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 30wt%) est ensuite ajouté sous agitation continue pour une composition molaire $\text{PhOH}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:(10-17) \text{ mol/mol}$.

Le rapport stœchiométrique de l'oxydation totale du phénol par H_2O_2 est de 1:14 selon l'équation suivante :



L'introduction du peroxyde d'hydrogène dans le réacteur correspond au temps zéro de la réaction d'oxydation.

Après 4 heures de réaction, le catalyseur est séparé par centrifugation, lavé plusieurs fois à l'eau chaude puis séché à 150°C sous air pendant 4h avant d'être réutilisé dans un deuxième cycle d'oxydation.

2.2.2. Réaction d'hydroxylation du phénol

L'hydroxylation du phénol est réalisée dans les mêmes conditions opératoires de température et de pression que l'oxydation (313K, 1atm). Le réacteur est chargé initialement par la solution aqueuse de phénol de concentration 0.1 M. Après le dégazage et la montée de la température à 313K, 1.0 g/L de catalyseur sont introduits dans le réacteur. Le début de la réaction correspond à l'introduction de H_2O_2 avec une composition molaire $\text{PhOH}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:2$ mol/mol.

Deux méthodes ont été utilisées pour recycler les catalyseurs. La première consiste à récupérer le catalyseur à la fin du premier cycle par centrifugation avant de le remettre directement dans le réacteur pour le deuxième cycle. Dans la seconde méthode, le catalyseur est recyclé après un lavage abondant à l'eau chaude suivi d'un séchage à 150°C pendant 4h.

2.3. Suivi analytique des réactions

L'avancement des deux réactions est contrôlé périodiquement par des prélèvements avec une seringue. Cette dernière est adaptée dans la réaction d'hydroxylation à des micro-filtres afin d'éliminer toute trace de catalyseur pouvant être préjudiciables au fonctionnement du chromatographe.

Le fer éventuellement présent dans le filtrat en fin de réaction est analysé après centrifugation de la solution par absorption atomique. Le peroxyde d'hydrogène est analysé par iodométrie et le phénol par spectrophotométrie UV/Visible dans la réaction d'oxydation.

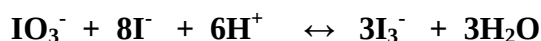
Les produits de la réaction d'hydroxylation du phénol comme le catechol, l'hydroquinone et la benzoquinone, de même que le phénol restant sont analysés par HPLC.

2.3.1. Dosage iodométrique du peroxyde d'hydrogène

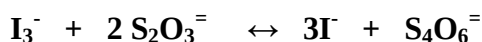
L'iodométrie est une méthode volumétrique basée sur les phénomènes d'oxydoréduction liés à la transformation de l'iode élémentaire en ion I^- ou inversement :



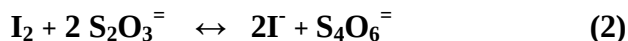
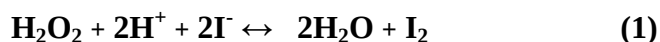
Le dosage du peroxyde d'hydrogène a lieu avec une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ convenablement titrée. L'étalonnage de cette dernière se fait en milieu acide en présence d'iodate de potassium anhydre KIO_3 et d'iodure de potassium KI selon l'équation redox suivante :



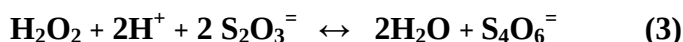
La solution obtenue est ensuite dosée en présence d'amidon par le thiosulfate de sodium selon la réaction redox suivante :



Dans le dosage du peroxyde d'hydrogène, l'iodure de potassium I^- se transforme en iode I_2 selon l'équation 1. Ce dernier est transformé à son tour (équation 2) en I^- lors de son dosage par le thiosulfate de sodium titré :



La réaction globale peut alors s'écrire comme suit:



Mode opératoire

L'analyse permet de connaître la quantité d'oxydant H_2O_2 dans le milieu réactionnel. Pour cela, 1ml du mélange réactionnel est prélevé, centrifugé puis introduit dans une fiole jaugée de 10 ml. La solution est acidifiée avec une solution d'acide sulfurique 0.05 M et de l'iodure de potassium KI à 10% est ensuite ajouté. La réaction est catalysée par l'addition de quelques gouttes de molybdate d'ammonium à 20%. Le mélange réactionnel est agité puis couvert et après 10 mn, la solution est dosée en présence d'amidon comme indicateur coloré par une solution fraîchement titrée de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ 0,1 M.

A partir de l'équation (3) du dosage, on note qu'une mole de H_2O_2 réagit avec 2 moles de $Na_2S_2O_3$, la concentration du peroxyde d'hydrogène peut donc être calculée au virage de l'amidon selon l'équation suivante :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \cdot V_e}{2V_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

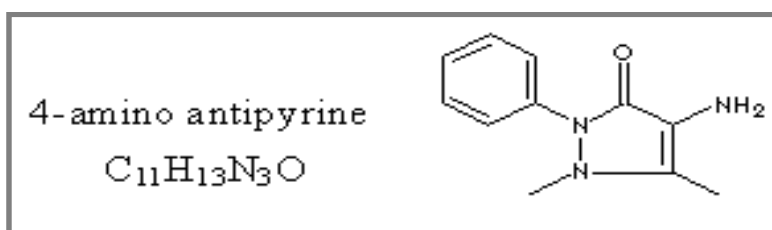
2.3.2. Dosage du phénol par colorimétrie

La spectrophotométrie UV/Visible, connue sous le terme général de *colorimétrie* pour tout spectre enregistré dans le visible, est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière. Si cette technique donne peu d'informations structurales, elle apporte beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert qui relie, moyennant certaines conditions, l'absorption de la lumière par un composé à sa concentration.

Expérimentalement, on établit une droite d'étalonnage qui relie l'absorbance à la concentration ($A = f(C)$) à partir de solutions de phénol de concentrations connues. En tenant compte de la droite d'étalonnage et de la dilution, nous calculons la concentration réelle du prélèvement.

Le phénol est dosé par colorimétrie à l' amino 4-antipyrine [4]. Ce dernier donne avec le phénol en milieu alcalin et en présence de ferricyanure de potassium, un complexe coloré susceptible d'un dosage colorimétrique.

Lors du dosage, la molécule 4-amino antipyrine (schématisée ci-dessous) du nom systématique 1-phényl-2,3-diméthyl-4-amino-5-pyrazolone, se condense en milieu basique avec l'ion phénolate en présence de l'oxydant hexacyanoferrate(III) de potassium $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, appelé ferricyanure de potassium.



Mode opératoire

L'analyse permet de connaître la concentration du phénol dans le milieu réactionnel au cours du temps. Pour cela, un petit volume du mélange réactionnel est prélevé puis centrifugé et 1ml de ce volume est introduit dans une fiole jaugée de 50 ml. On ajoute dans cette fiole successivement 2ml d'un tampon ammoniacal de pH 9.5, 0.3ml de la solution 4-

amino antipyrine et 1ml de ferricyanure de potassium fraîchement préparé. Après addition de l'eau bidistillée au trait de jauge et homogénéisation, la solution est laissée 5 mn à température ambiante. Les prises d'essai sont ensuite mises dans des cuves en quartz et la lecture est effectuée à 510 nm sur un spectromètre type SHIMADZU.

Une courbe d'étalonnage est réalisée dans les mêmes conditions opératoires avec différentes solutions étalon de phénol.

2.3.3. Dosage du phénol et des produits de l'hydroxylation par HPLC

La chromatographie est une méthode physique de séparation basée sur les différences d'affinité des substances à analyser à l'égard de deux phases non miscibles, l'une stationnaire emprisonnée dans une colonne ou fixée sur un support et l'autre mobile. L'entraînement à des vitesses différentes des composés présents dans un échantillon, par la phase mobile, conduit à leur séparation. Lors d'une analyse, un composé présentant une certaine affinité pour la phase stationnaire établit successivement des équilibres entre la phase mobile et la phase stationnaire. A un instant t , le soluté est à la concentration C_m dans la phase mobile et à la concentration C_s dans la phase stationnaire. Leur rapport à l'équilibre est appelé coefficient de partage K ($K=C_s/C_m$). Plus K est petit et moins le soluté a de l'affinité avec la phase stationnaire.

Un constituant est caractérisé par son temps de rétention t_R . C'est le temps écoulé entre l'instant de l'injection du soluté et celui déterminé au maximum du pic lui correspondant sur le chromatogramme. Ce temps est aussi fonction de l'ensemble des interactions lors d'une analyse.

Mode opératoire

L'appareil utilisé de type Agilent HP 1100 est constitué d'un dégazeur d'éluant, une pompe à gradients, un passeur d'échantillons, une colonne de séparation et d'un détecteur UV-visible.

La réaction d'hydroxylation est contrôlée périodiquement par des prélèvements avec des seringues adaptées à des micros filtres Iso-Disc PVDF (Porosité: 25mm x 0.45µm). Un volume de 20 µL est introduit dans la boucle d'échantillonnage par un injecteur manuel puis entraîné par la phase mobile en tête d'une colonne C18. La phase mobile est polaire et composée d'un mélange méthanol/eau de volume molaire 70/30. Cette phase est acheminée par une pompe haute-pression avec un débit de 0.7 mL/min. Le détecteur UV/Vis fonctionne

avec une longueur d'onde de 254 nm. L'exploitation des spectres est gérée par ordinateur au moyen du logiciel Chemstation.

Le phénol et les produits de la réaction d'hydroxylation sont identifiés par comparaison de leur temps de rétention t_R avec celui d'un mélange étalon composé de phénol, catechol, hydroquinone, benzoquinone ainsi que de quelques acides carboxyliques. Leur concentration est déterminée par étalonnage externe, à partir de la surface de leur pic chromatographique et de leur facteur de réponse.

Références bibliographiques

- [1] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309.
- [2] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373.
- [3] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R A.W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska. Pure. Appl. Chem. 57 (1985) 603.
- [4] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 14thed, Method 510 through 510C (1975) 574-581.

CHAPITRE III

**SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION
DES MATÉRIAUX**

Les catalyseurs Métal-silicate mésoporeux utilisés dans cette étude sont répartis en deux catégories : les matériaux M-HMS (M : Fe, Ni et Mn) et les matériaux Fe-silicate mésoporeux (silicate : JLU-15, FSM-16 et SBA-15).

Les matériaux M-HMS ont été synthétisés par méthode conventionnelle et les matériaux Fe-silicate mésoporeux par synthèse hydrothermale en utilisant un four à micro-ondes dans l'étape de la maturation.

1. Préparation des catalyseurs

1.1. Préparation des matériaux M-HMS

Les catalyseurs M-HMS ont été préparés suivant un protocole type $S^{0}I^0$ rapporté par Tanev et Pinnavaia [1, 2]. C'est un procédé simple qui consiste à mélanger à température ambiante, deux solutions dont l'une contient le métal à incorporer. La phase organique dans ce procédé peut être totalement éliminée par extraction dans l'éthanol.

La solution (1) est un mélange de solvant (éthanol et eau) et de tensioactif, en l'occurrence l'hexadécylamine (HDA : $CH_3(CH_2)_{15}NH_2$) qui est une amine primaire neutre. C'est par liaison hydrogène que se fait l'assemblage avec le précurseur inorganique neutre présent dans la deuxième solution.

La solution (2) contient le précurseur inorganique tétraéthyl orthosilicate (TEOS) ainsi que la solution de sel métallique (des nitrates pour les trois métaux).

Le mélange des solutions (1) et (2) a lieu à température ambiante pendant 24h. La solution obtenue présente la stœchiométrie suivante: $SiO_2-(1/2)n MO-0.3HDA-7EtOH-35H_2O$; (MO = NiO, MnO ou Fe_2O_3) et avec $n=50$ pour les trois métaux).

Le solide obtenu est ensuite mélangé avec l'éthanol (5g de solide/100ml EtOH) contenant une petite quantité du NH_4Cl (1g/100ml EtOH) pendant 2h à 80°C. Les cations NH_4^+ sont nécessaires dans les échanges protoniques de l'amine formée durant la synthèse et équilibrent l'excès des charges négatives résultant de la substitution des Si^{IV} par les espèces métalliques (Ni^{II} , Mn^{II} ou Fe^{III}) [3].

Après cette opération, le solide est récupéré par filtration puis lavé 3 à 4 fois avec l'éthanol. Ce dernier est utilisé comme solvant pour extraire la phase organique. Le solide ainsi obtenu est séché à l'étuve à 393 K pendant une nuit. A la suite du séchage, le composé est broyé puis calciné pendant 6 heures sous air (2 l/h) à 823K.

1.2. Préparation des matériaux Fe-silicate mésoporeux

Les matériaux Fe-JLU-15, Fe-FSM-16 et Fe-SBA-15 ont été synthétisés par l'équipe de K. Bachari par la méthode hydrothermale en utilisant pour la phase de maturation un four à micro-ondes de type MARS5 (CEM Corporation, Matthews, NC, USA) fonctionnant à une puissance maximale de 1200 W avec une pression de 350 psi et une température de 513 K. La synthèse est réalisée dans un autoclave à double paroi dont la couche interne et le couvercle sont en Teflon PFA.

Les trois supports JLU-15, FSM-16 et SBA-15 appartiennent à trois familles différentes de matériaux mésoporeux. Ils se différencient par le type de tensioactif entrant dans leur synthèse.

1.2.1. Synthèse du matériau Fe-JLU-15

Une masse de 0.8 g de FSO-100 est dissoute dans 30 ml d'eau bidistillée et une quantité adéquate du sel précurseur $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est ajoutée pour un rapport molaire Si/Fe de 35. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant une demi-heure. On ajoute par la suite 1.25 ml de tétraéthylorthosilicate TEOS et la solution obtenue est agitée à température ambiante pendant 96 h. Le gel formé est cristallisé dans un four à micro ondes à 373K pendant 2 h. Le produit obtenu est séparé par filtration, lavé avec de l'eau distillée chaude, séché à 383 K et finalement calciné à 813 K sous air pendant 6 h.

1.2.2. Synthèse du matériau Fe-FSM-16

Une masse de 2.2 g de kanémite (source de silice) est mélangée à 0.79 g de tensioactif CTMABr (bromure de cétyltriméthyl ammonium) et 38 ml d'eau bidistillée. Après 45mn d'agitation, 0.23 g du sel précurseur $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ est additionné goutte à goutte sous agitation continue. Le pH du mélange final est de 11.8. Le gel formé est cristallisé dans un four à micro ondes à 373 K pendant 2 h. Le produit cristallisé est ensuite filtré, lavé à l'eau, séché à 333 K puis calciné sous air à 773K pendant 12 h.

1.2.3. Synthèse du matériau Fe-SBA-15

Une masse de 4g du polymère tribloc P123 est dispersée dans 30 g d'eau bidistillée. La solution résultante est mélangée à 120 g d'une solution de HCl 2M sous agitation continue afin d'obtenir une solution homogène. A cette dernière sont ensuite ajoutés 9.5 g du précurseur inorganique TEOS et une quantité adéquate du sel précurseur $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ pour un rapport molaire Si/Fe de 50. Le gel formé est cristallisé dans un four à micro ondes à

373K pendant 2 h. Le produit cristallisé est ensuite filtré, lavé avec de l'eau distillée chaude, séché à 383K puis calciné sous air à 813K pendant 6 h.

2. Caractérisation des matériaux

2.1. Analyse élémentaire par absorption atomique

Dans les tableaux III.2.1.1 et III.2.1.2 sont respectivement portés les teneurs en métal obtenues pour les matériaux M-HMS et Fe-silicate mésoporeux. Pour l'ensemble des échantillons, les teneurs réelles en éléments métalliques des catalyseurs sont proches de celles des gels de synthèse.

Tableau III.2.1.1 : Teneur en métal de transition des matériaux M-HMS

Matériau	Fe-HMS	Ni-HMS	Mn-HMS
Si/M (gel)	50	50	50
Teneur théorique en métal (%)	1.6	2	2
Teneur mesurée en métal (%)	1.66	1.88	2.08

Tableau III.2.1.2 : Teneur en fer des matériaux Fe-silicate mésoporeux

Matériau	Fe-JLU-15	Fe-FSM-16	Fe-SBA-15
Si/Fe (gel)	35	60	50
Si/Fe (produit)	34.6	59.2	49.3
Teneur en fer (%)	4.02	2.03	3.11

Ces résultats montrent que pratiquement tout le métal introduit dans le gel de préparation se trouve dans le catalyseur.

2.2. Diffraction des Rayons X

Contrairement aux zéolithes qui possèdent un caractère cristallin bien défini, l'arrangement atomique local au sein des parois des matériaux mésoporeux est dépourvu de régularité. Ainsi par diffraction des rayons X aux grands angles, une large bande attribuée à

la silice amorphe est observée pour l'ensemble de ces solides (M-HMS et Fe-silicate mésoporeux) pour des valeurs 2θ comprises entre 20° et 30° .

2.2.1. DRX des matériaux M-HMS

La diffraction des rayons X aux petits angles (Figure III.2.2.1.1) montre, pour les trois matériaux, la présence d'un seul pic de réflexion dans le domaine $2-3^\circ$ (2θ) correspondant à la première raie d_{100} . Ce pic assez intense est caractéristique de la structure HMS [1, 3]. L'absence des réflexions secondaires est le signe d'une distorsion du réseau hexagonal et d'un matériau moins bien organisé.

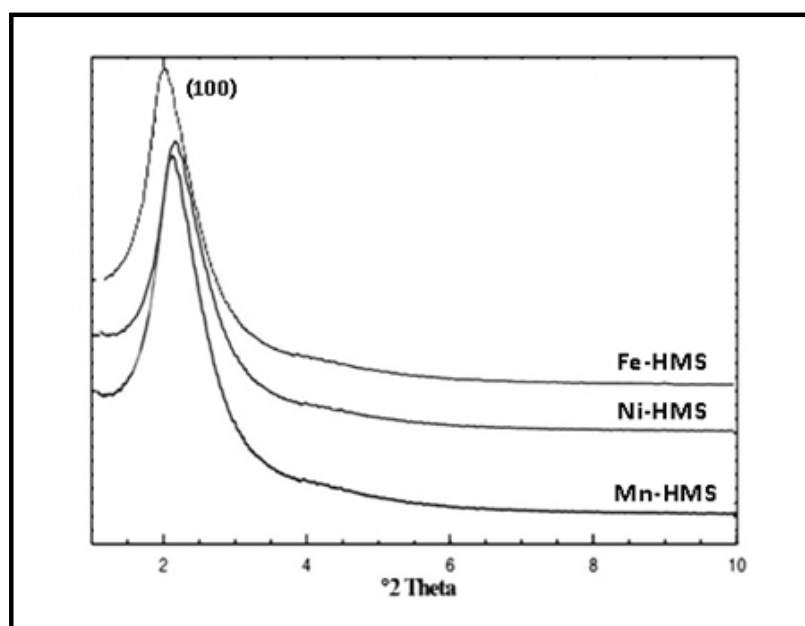


Figure III.2.2.1.1 : Diffractogrammes de rayons X aux petits angles des matériaux M-HMS

Bagshaw et al. [4] ont attribué l'absence des réflexions de Bragg d'ordre supérieur soit à de petites tailles de particules soit à un défaut d'ordre cristallographique. Tanev et Pinnavaia [2] expliquent l'absence des autres raies par la faible force des liaisons hydrogène qui gouvernent les interactions type (S^0I^0) intervenant dans la synthèse de la charpente silicatée HMS.

Sur la figure III.2.2.1.2 sont portés les spectres DRX des matériaux HMS et Fe-HMS.

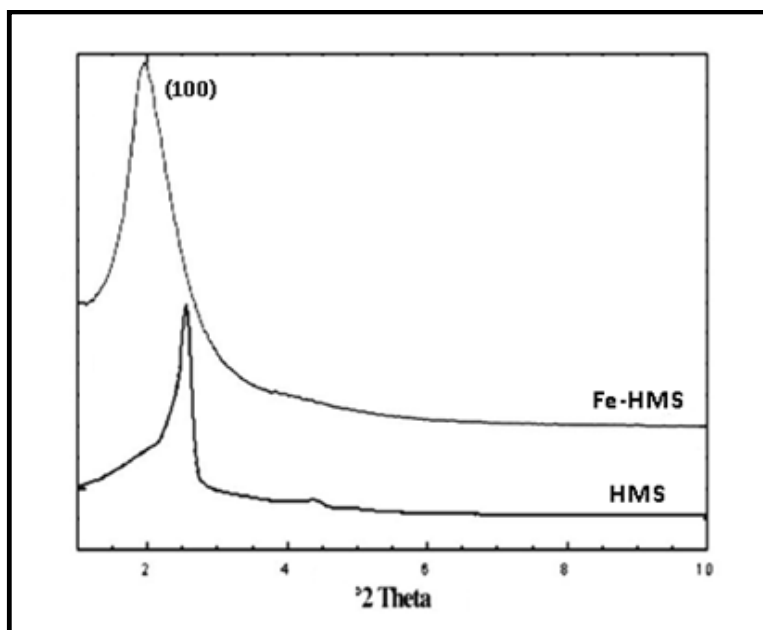


Figure III.2.2.1.2 : Comparaison des spectres DRX des matériaux HMS et Fe-HMS

Nous observons pour le matériau Fe-HMS un déplacement de la raie (100) vers les petits angles par rapport à celle de HMS. La valeur de la distance réticulaire d_{100} passe de 36 Å pour la silice HMS à 38 Å pour le solide Fe-HMS. L'augmentation du paramètre de maille de 4.15 nm dans la HMS à 4.38 nm dans Fe-HMS indique que les espèces Fe^{3+} sont bien incorporées dans la charpente silicatée [5]. Cette incorporation a probablement lieu suite à la substitution isomorphe des espèces silicium Si^{4+} tétravalent de rayon atomique de 0.40 Å par les espèces de fer trivalent Fe^{3+} de rayon atomique de 0.63 Å qui est supérieur à celui de Si^{4+} . D'une façon générale, on s'attend à une augmentation du paramètre de maille après l'incorporation d'hétéroatomes ayant un rayon ionique supérieur à celui de Si^{4+} [6]. Les mêmes observations ont été rapportées par He et al. [7] pour confirmer l'incorporation de Fe(III) dans la charpente silicatée de HMS. Selon ces auteurs, l'espacement basal d_{100} de Fe-HMS est supérieur à ceux de HMS et de Al-HMS, ce qui est en accord avec l'ordre des longueurs de liaisons Fe-O (0.197 nm) > Al-O (0.175 nm) > Si-O (0.161 nm). Des résultats similaires ont été obtenus avec la HMS incorporé par le titane, l'étain, le vanadium ou le cuivre [8-11].

La figure III.2.2.1.3 représente les diffractogrammes des rayons X dans le domaine (10-80°) en 2θ des trois matériaux M-HMS.

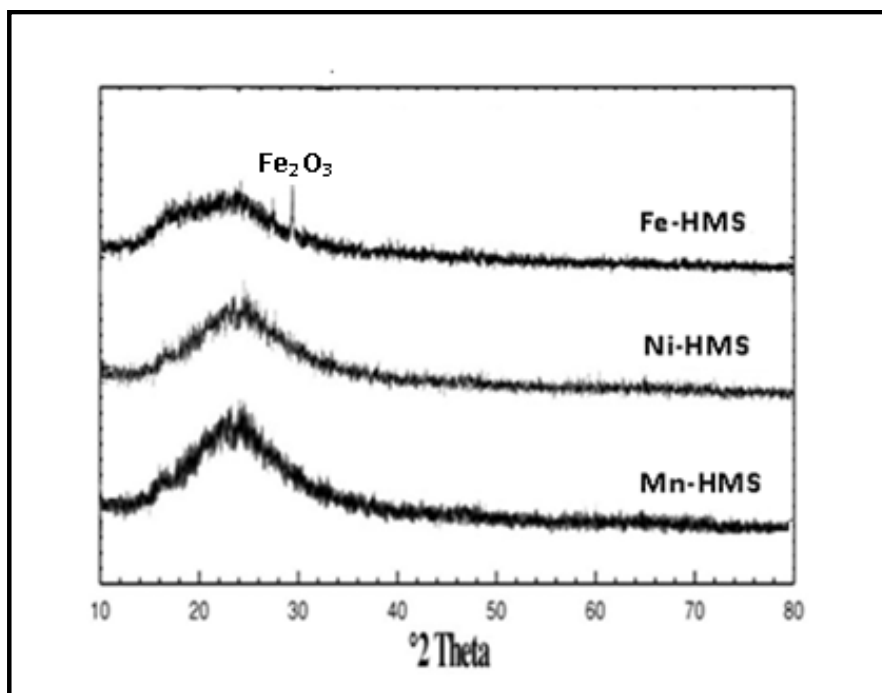


Figure III.2.2.1.3 : Diffractogrammes de rayons X aux grands angles des matériaux M-HMS

Les spectres DRX montrent pour Fe-HMS, l'apparition d'un petit pic correspondant à l'oxyde ferrique de type hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. En effet, ce solide de couleur blanche devient jaune foncé après calcination. Ce changement de couleur pourrait indiquer la formation de l'oxyde ferrique.

Les raies correspondantes aux oxydes de manganèse et de nickel sont absentes ce qui indique que de telles espèces, si elles sont présentes, sont bien dispersées ou en très faible quantité pour être détectées.

2.2.2. DRX des matériaux Fe-silicate mésoporeux

La figure III.2.2.2.1 représente le diffractogramme aux bas angles de Fe-JLU-15. Les spectres DRX de Fe-FSM-16 et FSM-16 sont donnés par la figure III.2.2.2.2a et ceux de Fe-SBA-15 et SBA-15 par la figure III.2.2.2.2b.

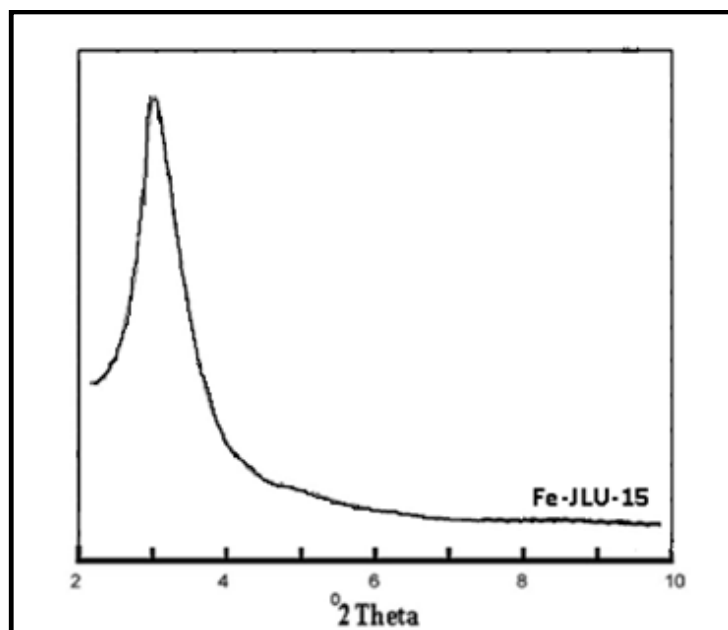


Figure III.2.2.2.1: Diffractogramme de rayons X aux petits angles du matériau Fe-JLU-15

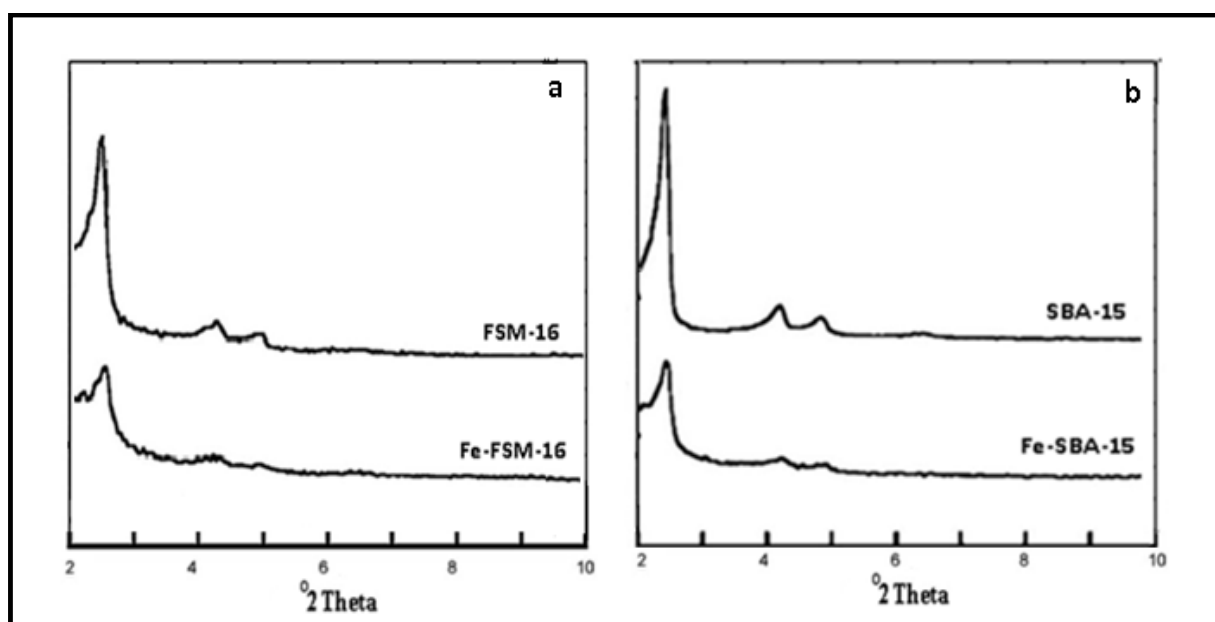


Figure III.2.2.2.2 : Diffractogrammes de rayons X aux petits angles des matériaux Fe-FSM-16 et FSM-16 (a) et des matériaux Fe-SBA-15 et SBA-15 (b).

Le spectre de Fe-JLU-15 ne présente qu'un seul pic de réflexion à $2\theta \approx 3^\circ$ alors que les spectres des matériaux Fe-FSM-16 et Fe-SBA-15 présentent trois pics dans le domaine $2-5^\circ$ en 2θ .

Le tensioactif FSO-100 a permis de synthétiser une silice mésoporeuse bien ordonnée [12]. Cependant, Du et al. [13] ont observé en synthétisant Fe-JLU-15 que l'ordre structural du matériau a diminué après l'incorporation des espèces Fe.

Dans le cas des matériaux Fe-FSM-16 (Figure III.2.2.2.2a) et Fe-SBA-15 (Figure III.2.2.2.2b), les trois pics observés correspondent respectivement aux plans (100), (110) et (200) de diffraction de la structure hexagonale. Leur présence indique que ces deux matériaux sont ordonnés et possèdent des mésopores disposés en symétrie hexagonale. La réflexion 100 traduit la répétition régulière de la distance séparant deux centres de canaux et les réflexions secondaires 110 et 200 indiquent un agencement régulier des canaux dans l'espace [14]. Toutefois l'intensité de ces trois pics a diminué avec un léger déplacement du pic (100) vers les angles plus élevés en 2θ pour les matériaux Fe-FSM-16 et Fe-SBA-15 par rapport à leur support respectif.

Dans le cas du matériau Fe-SBA-15, Li et al. [6] attribuent l'amélioration de l'ordre structural dans ce solide à l'augmentation de l'acidité au cours de sa synthèse. Cette acidité provient de l'hydrolyse des ions Fe^{3+} qui produit des protons. Ces auteurs rapportent que si l'acidité devient supérieure au point isoélectrique de la silice (pH environ 2), la principale interaction pour l'auto-assemblage des micelles du tribloc et le précurseur de silice est de type $\text{S}^0\text{H}^+\text{X}^-\text{I}^+$ où S^0 est le surfactant non ionique, I^+ le groupement silanol protoné et X^- le contre anion. D'autres auteurs [15,16] attribuent la structure ordonnée du matériau Fe-SBA-15 à l'effet du sel précurseur $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Selon ces auteurs, l'addition d'un sel inorganique est utile pour obtenir un matériau très ordonné à cause de l'interaction spécifique entre le surfactant non ionique et les ions métalliques.

Sur la figure III.2.2.2.3 sont portés les spectres DRX des trois matériaux Fe-silicate mésoporeux dans le domaine des grands angles de diffraction ($10-80^\circ$) en 2θ .

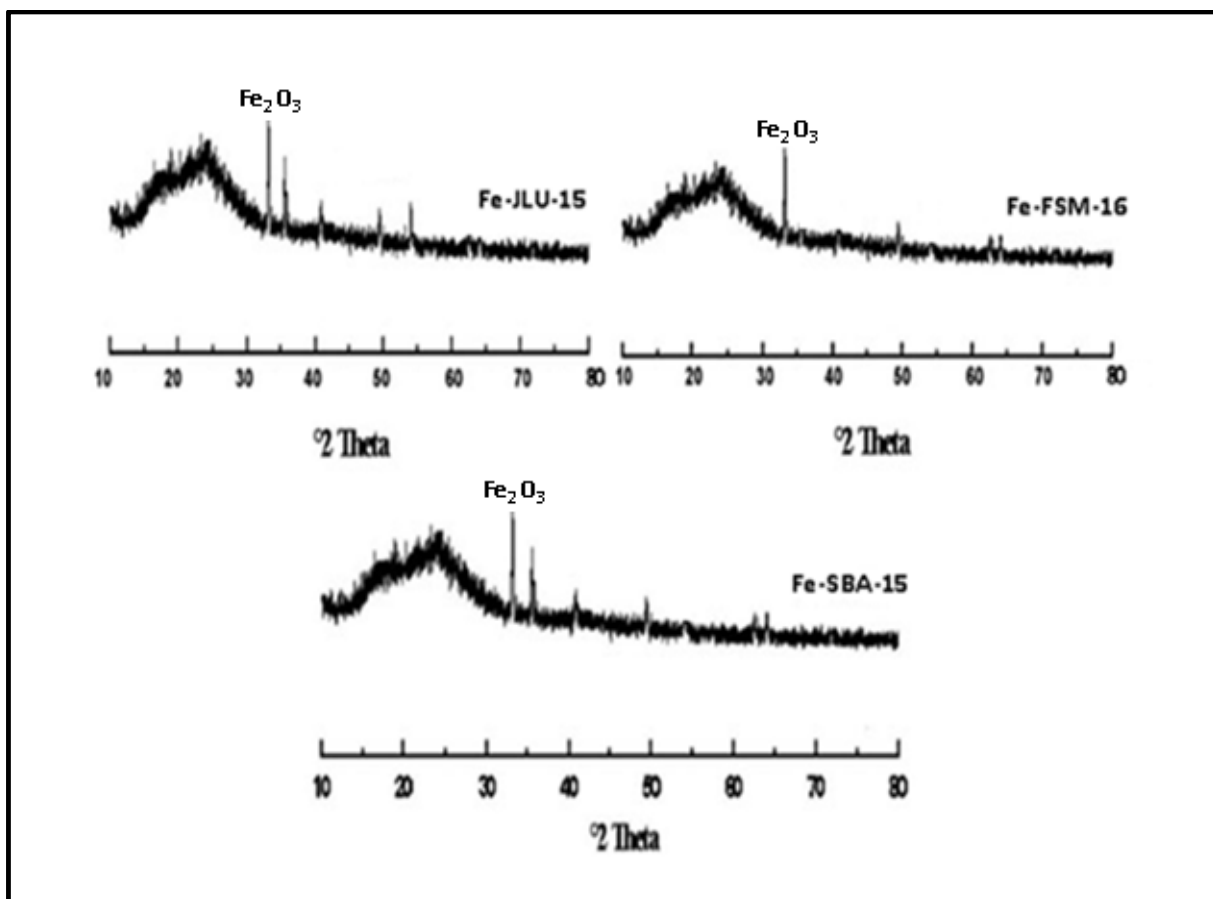


Figure III.2.2.2.3 : Diffractogrammes de rayons X aux grands angles des matériaux Fe-silicate mésoporeux

Ces spectres DRX montrent l'apparition de pics plus ou moins intenses dans le domaine 32-35° en 2θ qui atteste de la formation de l'oxyde ferrique pour l'ensemble de ces solides.

2.3. Adsorption-désorption d'azote

2.3.1. Adsorption-désorption d'azote des matériaux M-HMS

Les propriétés texturales des matériaux M-HMS et du matériau HMS obtenues à partir des isothermes d'adsorption-désorption de l'azote sont portées dans le tableau III.2.3.1.1.

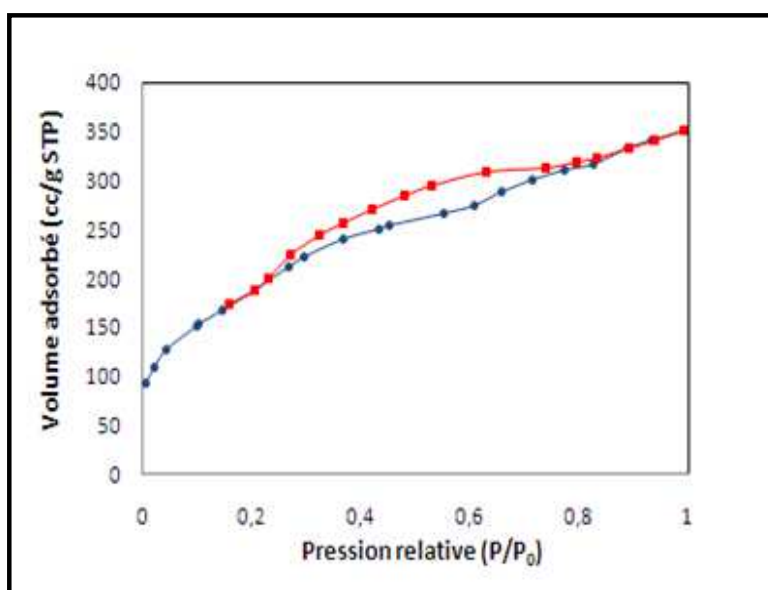
Tableau III.2.3.1.1: Caractéristiques structurales et texturales des matériaux HMS et M-HMS

Matériau	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume Poreux ¹ (cm^3/g)	Diamètre poreux ² (Å)
HMS	1170	0.97	38.0
Fe-HMS	1135	0.90	28.0
Ni-HMS	1143	0.90	27.7
Mn-HMS	1008	0.93	30.0

¹Volume poreux total déterminé à $P/P_0 = 0.95$ ²Diamètre poreux déterminé par la méthode B.J.H

Le tableau III.2.3.1.1 montre que l'ensemble des solides de cette série M-HMS possèdent de grandes surfaces spécifiques allant de 1008 à 1135 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Le diamètre des pores calculé par la méthode BJH appliquée à l'isotherme de désorption confirme la structure mésoporeuse de ces matériaux. Par rapport à HMS, l'incorporation du métal (Fe, Ni et Mn) entraîne une diminution de la surface spécifique et du diamètre des mésopores. Cette diminution de la taille des mésopores laisse suggérer un recouvrement de la surface du catalyseur par le métal, notamment celle accessible à l'azote. Ces résultats restent en excellent accord avec ceux rapportés dans la littérature pour des matériaux similaires [1,2].

La figure III.2.3.1.1 montre une isotherme d'adsorption-désorption de l'azote de type IV pour Fe-HMS qui est caractéristique des matériaux mésoporeux.

**Figure III.2.3.1.1:** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote de Fe-HMS

L'isotherme montre pour les pressions relatives faibles ($P/P_0 < 0.3$) une augmentation rapide de la quantité d'azote adsorbé correspondant à l'adsorption d'une monocouche de gaz sur les parois des mésopores. Cette isotherme présente une hystérèse de type H2 dans le domaine $0.3 < P/P_0 < 0.7$ qui est caractéristique de la condensation capillaire à l'intérieur des mésopores.

La boucle d'hystérésis H2 est observée dans le cas des adsorbants possédant un réseau de mésopores interconnectés. La désorption y est alors retardée jusqu'à ce que l'évaporation puisse se produire dans l'entrée étroite du pore ou aux interconnexions. Liu et al. [17] ont rapporté que l'incorporation du fer dans la charpente silicatée HMS modifie ses propriétés structurales. En effet, l'introduction du fer entraîne une augmentation de l'épaisseur des parois des murs de la HMS et diminue la surface spécifique, le volume poreux ainsi que la taille moyenne des pores. Ces conclusions sont en accord avec nos résultats. En effet, l'épaisseur des parois des murs de HMS passe de 1.35 nm à 2.77 nm pour le matériau Fe-HMS (Tableau III.2.3.1.1).

2.3.2. Adsorption-désorption d'azote des matériaux Fe-silicate mésoporeux

Dans le tableau III.2.3.2.1 sont portées les caractéristiques texturales des trois matériaux de cette série.

Tableau III.2.3.2.1 : Caractéristiques structurales et texturales des matériaux Fe-support mésoporeux

Matériau	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Volume Poreux ¹ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Diamètre Poreux ² (Å)	Epaisseur des parois ³ (Å)	Teneur en fer (%)
Fe-JLU-15	748	0.77	19.4	18.6	4.02
Fe-FSM-16	788	0.81	24.5	19.8	2.03
Fe-SBA-15	758	0.80	19.7	20.3	3.11

¹ Volume poreux total déterminé à $P/P_0 = 0.9$

² Diamètre poreux déterminé par la méthode B.J.H

³ Epaisseur moyenne des parois $WT_t = a_0 - \phi_{BJH}$, ($a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$), d_{100} déduit de la DRX

Ces résultats montrent comparativement aux matériaux M-HMS, des surfaces spécifiques moins élevées allant de 748 à 788 $m^2 \cdot g^{-1}$ et des volumes poreux de l'ordre de 0.80 $cm^3 \cdot g^{-1}$. Pour ces derniers, la différence entre ces valeurs peut-être liée à la taille des mésopores, elle-même en rapport probablement avec le taux de fer dans chaque matériau.

Vinu et al. [18] ont attribué la diminution du volume poreux dans le matériau FeSBA-15 à l'augmentation de la teneur en fer. Ces auteurs notent pour des rapports molaires Si/Fe de 96, 55 et 21, un volume poreux respectivement de 1.35, 1.29 et 1.18 cm³.g⁻¹. Selon ces auteurs, un taux de fer élevé dans le matériau FeSBA-15 peut conduire au blocage des micropores et /ou canaux mésoporeux par l'oxyde de fer durant la calcination de l'échantillon. Les mêmes résultats ont été rapportés dans le cas de la MCM-41 incorporée par des espèces métalliques [19].

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des matériaux Fe-silicate mésoporeux sont de type IV mais la branche de désorption semble évoluer différemment pour ces trois matériaux.

Dans le cas du matériau Fe-JLU-15, la figure III.2.3.2.1 montre une boucle d'hystérésis aux valeurs élevées de pression relative P/P_0 comprises entre 0.73 et 0.98. Certains auteurs [20] attribuent cette hystérésis à un degré élevé de porosité texturale et d'autres à une porosité texturale interparticulaire.

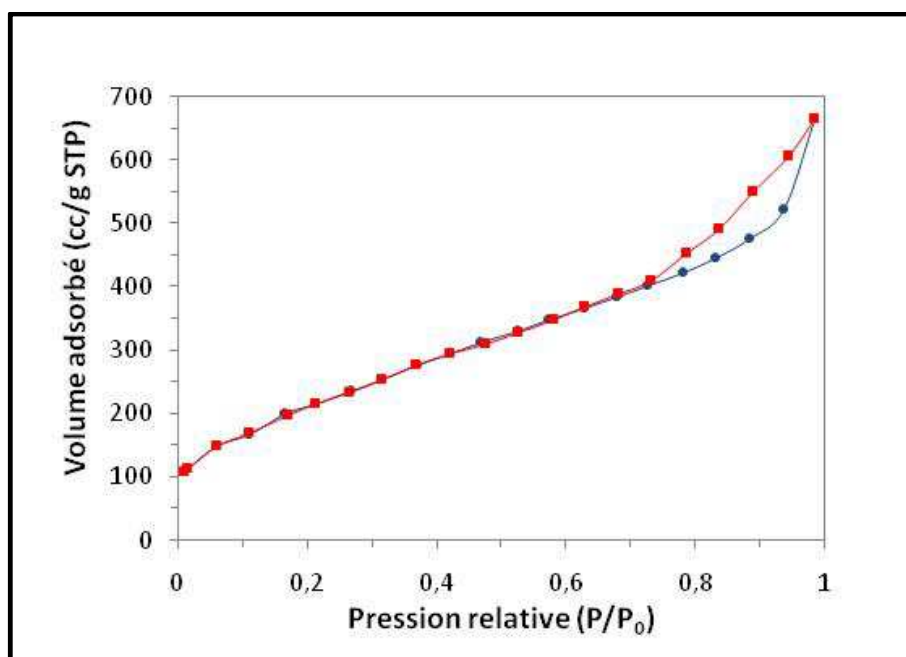


Figure III.2.3.2.1 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote de Fe-JLU-15

Cette hystérésis est également caractéristique des solides constitués par des agglomérats de très petites particules sphéroïdales. En effet, ce type d'hystérésis caractérise la porosité intergranulaire. Il est observé quand la distribution des pores et les tailles de

particules ne sont pas bien définis. Ceci est en accord avec les résultats de DRX. On note pour ce matériau un très faible volume microporeux de $0.025 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Dans le cas du matériau Fe-FSM-16, la figure III.2.3.2.2 présente une courbe d'hystérésis qui s'étend sur une gamme large de pression relative P/P_0 comprise entre 0.5 et 0.95, suggérant une structure mésoporeuse avec des diamètres de pores uniformes. Parmi les trois matériaux de cette série, Fe-FSM-16 présente le plus petit volume microporeux de $0.01 \text{ cm}^3/\text{g}$.

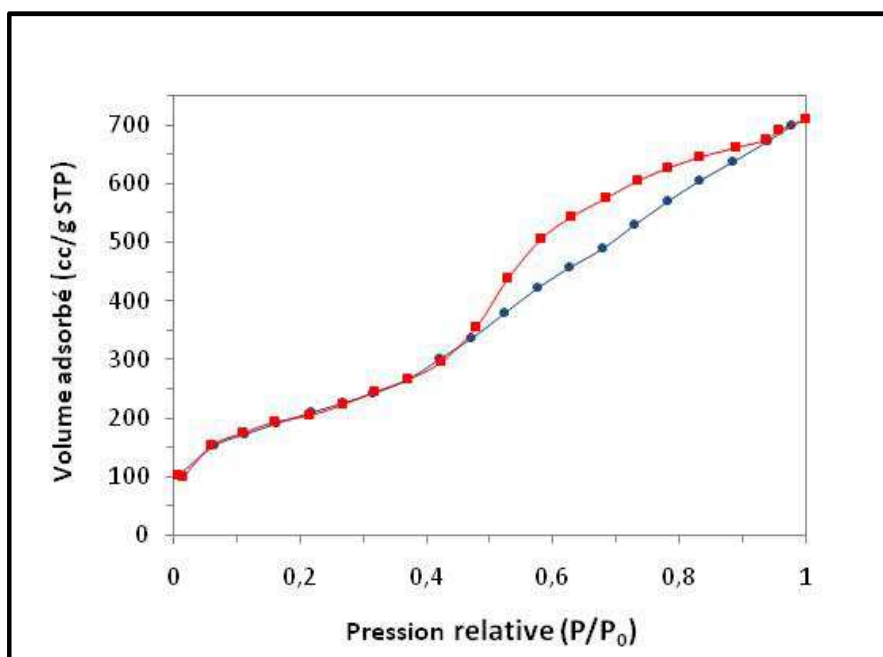


Figure III.2.3.2.2 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote de Fe-FSM-16

L'absence de plateaux de saturation aux pressions relatives supérieures à 0.9 et l'apparition de branches croissantes dans le cas des matériaux Fe-JLU-15 et Fe-FSM-16 indiquent la présence de grands mésopores.

Dans le cas du matériau Fe-SBA-15, la figure III.2.3.2.3 présente une isotherme d'adsorption-désorption d'azote de type IV et un plateau de saturation à $P/P_0 > 0.8$. Ce matériau présente un volume microporeux de $0.045 \text{ cm}^3/\text{g}$. Le saut de condensation capillaire dans le domaine $0.6 < P/P_0 < 0.8$ semble être plus marqué pour Fe-SBA-15 que pour les matériaux Fe-JLU-15 et Fe-FSM-16.

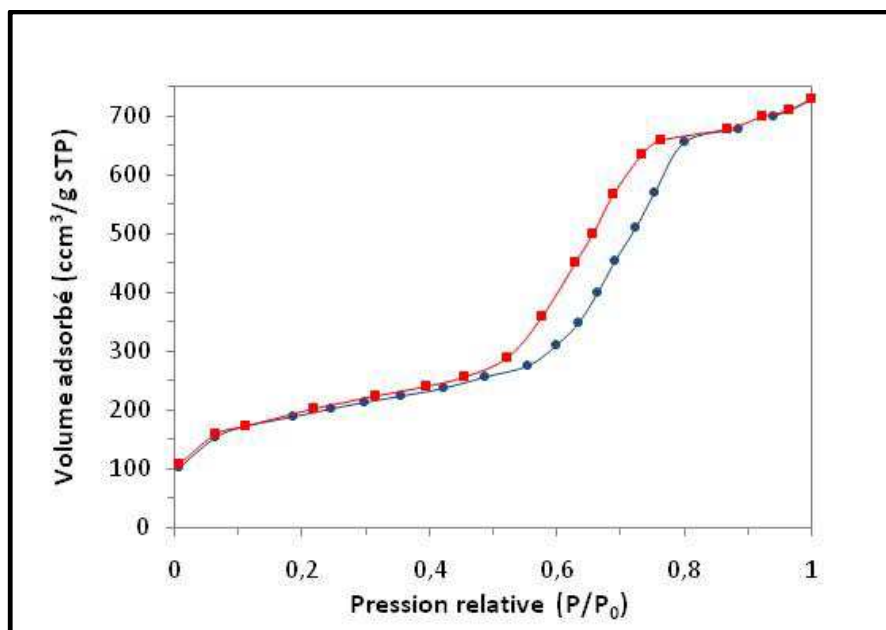


Figure III.2.3.2.3 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote de Fe-SBA-15

L'hystérésis pour le matériau Fe-SBA-15 est de type H1 qui est caractéristique d'un arrangement régulier des canaux. Dans ce cas, le réseau poreux principal a une forme cylindrique bien définie ou correspond à un agglomérat de sphères uniformes compactes.

La silice mésoporeuse SBA-15 n'est pas toujours constituée totalement de mésopores ordonnés. En effet, les mésopores sont parfois interconnectés entre eux par des micropores intermédiaires dont la quantité dépend des conditions de synthèse [21]. Ces micropores résultent de l'élimination lors de la calcination, des chaînes oxydes d'éthylène (POE) du copolymère tribloc, imbriquées dans les parois siliciques au cours de la synthèse [22].

2.4 Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier

Dans cette étude, la spectroscopie infrarouge permet de faire la distinction entre les nombreux types de groupements silanols qui peuvent être présents à la surface du matériau. De plus l'ensemble de nos solides sont des matériaux mésoporeux, on s'attend de ce fait à avoir des bandes d'absorption proches ou similaires.

La longueur d'onde d'absorption dépend essentiellement de la liaison et de son environnement.

2.4.1. Spectroscopie IR des matériaux M-HMS

Dans la figure III.2.4.1.1 sont comparés les spectres IR des matériaux HMS et Fe-HMS. Les principales vibrations sont données dans le tableau III.2.4.1.1.

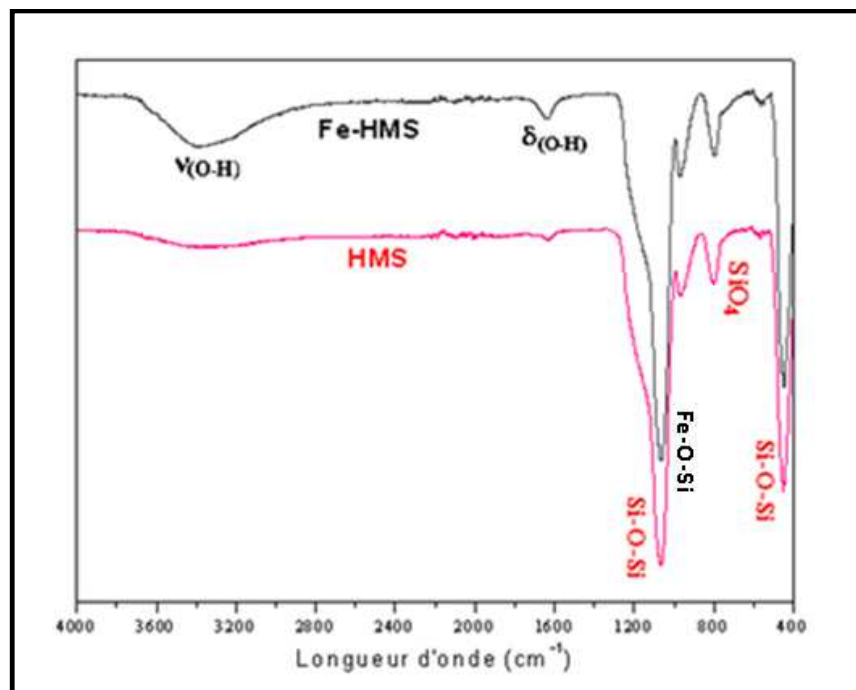


Figure III.2.4.1.1 : Spectres IR des matériaux HMS et Fe-HMS

Tableau III.2.4.1.1 : Principales vibrations des matériaux HMS et Fe-HMS

Nombre d'onde (cm ⁻¹) des matériaux		Vibration
HMS	Fe-HMS	
-	3500	ν (O-H)
-	1641	δ (O-H)
1070	1062	ν (Si-O-Si) ν (Fe-O-Si)
969	970	ν (Si-O) des groupements silanols de surface
800	794.6	ν (Si-O) élongation symétrique des tétraèdres SiO ₄
451	450.4	δ (O-Si-O) de l'angle de valence des tétraèdres SiO ₄

Ces résultats montrent les vibrations du réseau de la silice qui sont détectées à des nombres d'onde inférieurs à 1800 cm^{-1} . La bande étroite à 1641 cm^{-1} peut être attribuée à la présence d'eau physisorbée à la surface de la silice. En dessous de 1200 cm^{-1} , on retrouve les différentes vibrations correspondant aux ponts siloxanes. La bande intense à 1070 cm^{-1} pour la HMS est attribuée au mode vibrationnel d'élongation antisymétrique des ponts siloxanes Si-O-Si.

Le déplacement de cette bande vers 1062 cm^{-1} dans Fe-HMS est une bonne indication, selon diverses études [23-25], de l'incorporation de l'hétéroatome et de la formation de la liaison Fe-O-Si. Selon Kong et al. [26], le fait que la longueur de la liaison Fe-O est supérieure à celle de Si-O conduit à une diminution de la constante de force (k) de la bande. De plus, puisque la masse moléculaire du fer est supérieure à celle du silicium, la masse réduite (μ) augmente et de ce fait la fréquence γ de la bande calculée par la formule ($\gamma = 1/2\pi\sqrt{k/\mu}$) diminue.

En revanche, ce phénomène n'a pas été observé pour la bande à 460 cm^{-1} correspondants aux vibrations de déformation des groupements silanolates de surface Si-O⁻ [27].

Nous retrouvons toutes les bandes de vibration de Fe-HMS dans les spectres IR de Ni-HMS et Mn-HMS (Figure III.2.4.1.2). Ces deux derniers matériaux présentent une bande intense à 1063.4 cm^{-1} .

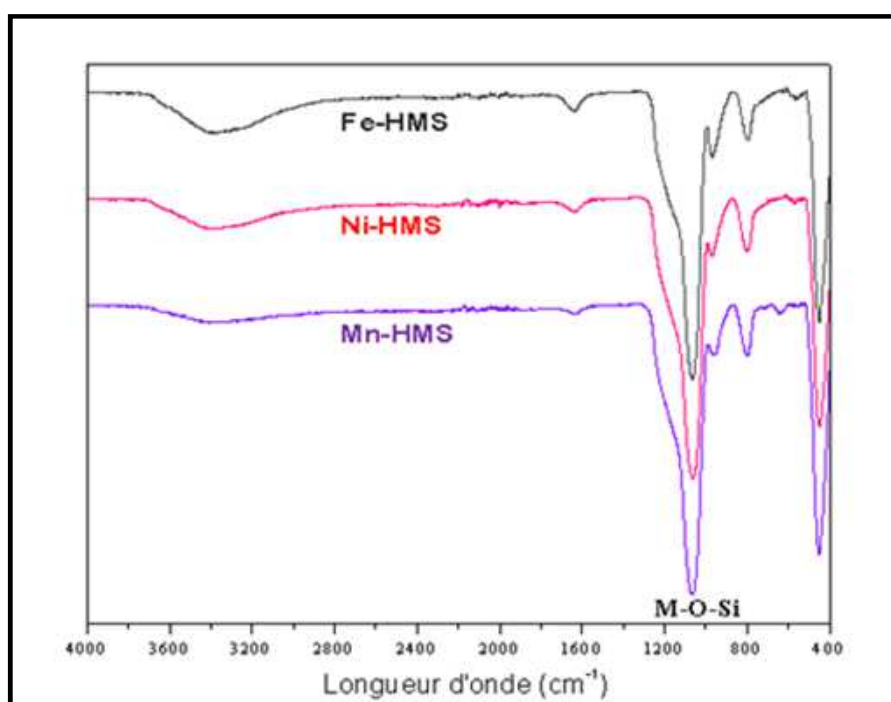


Figure III. 2.4.1.2 : Spectres IR des matériaux M-HMS

2.4.2. Spectroscopie IR des matériaux Fe-silicate mésoporeux

Sur la figure III.2.4.2.1 sont comparés les spectres IR des matériaux Fe-JLU-15, Fe-FSM-16 et Fe-SBA-15. Les principales vibrations sont données dans le tableau III.2.4.2.1.

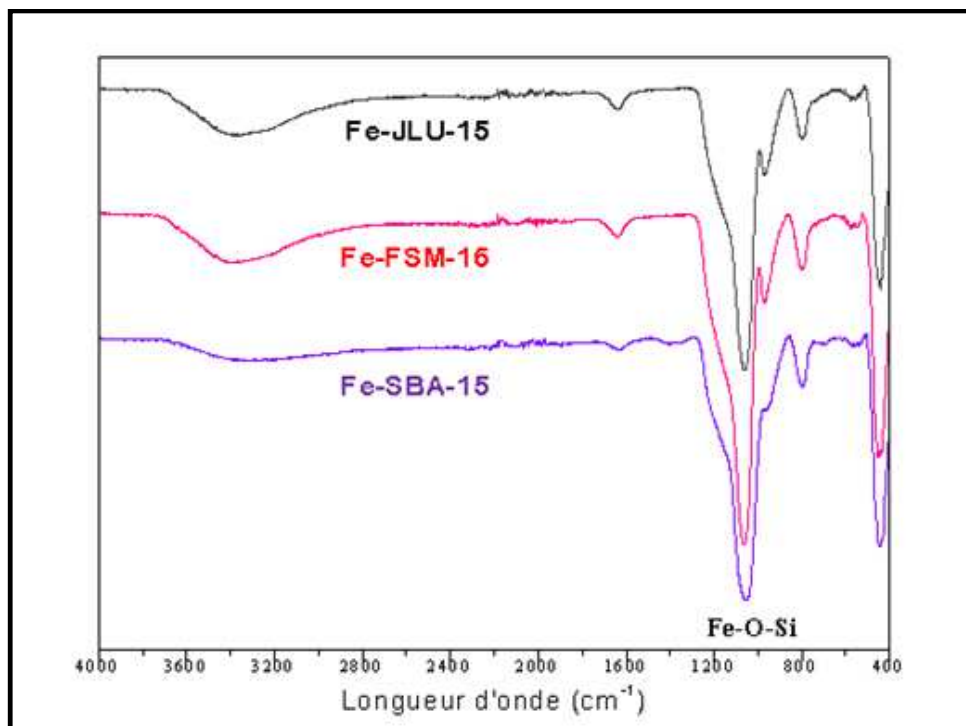


Figure III.2.4.2.1: Spectres IR des matériaux Fe-silicate mésoporeux

Tableau III.2.4.2.1 : Principales vibrations des matériaux Fe-silicate mésoporeux

Nombre d'onde (cm ⁻¹) des matériaux			Vibration
Fe-JLU-15	Fe- HMS-16	Fe-SBA-15	
3500	3500	3500	ν (O-H)
1635	1635.2	1630.7	δ (O-H)
1059	1060	1056	ν (Fe-O-Si)
970	970.1	-	ν (Si-O) des groupements silanols Si-OH de surface
797.7	799.6	795.8	ν (Si-O) élongation symétrique des tétraèdres SiO ₄
442.8	451.8	447.8	δ (O-Si-O) de l'angle de valence des tétraèdres SiO ₄

Nous retrouvons dans cette série les principales bandes caractéristiques de la silice. Le déplacement de la bande des groupements siloxanes respectivement vers 1059, 1060 et 1056 cm^{-1} pour Fe-JLU-15, Fe-FSM-16 et Fe-SBA-15 indique l'incorporation du fer et la formation de la liaison Fe-O-Si dans les trois matériaux.

La bande d'absorption à 970 cm^{-1} de Fe-SBA-15 est faible par rapport à celles de Fe-JLU-15 et Fe-FSM-16. Zhang et al. [28] attribuent ceci à l'incorporation du métal dans la charpente silicatée ou bien à une dispersion élevée du métal sur la surface de la SBA-15.

La longueur d'onde d'absorption de la liaison Si-O des groupements silanols est différente selon que ces derniers soient liés par liaison hydrogène ou isolé. Ces bandes d'absorption apparaissent pour des nombres d'onde compris entre 3000 et 3800 cm^{-1} . Pour les matériaux des deux séries, la bande large vers 3500 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongations des groupements silanols de surface liés par liaison hydrogène.

L'absence pour l'ensemble des matériaux des bandes à 2978 et 2907 cm^{-1} attribuées aux vibrations des liaisons C-H du tensioactif montre que ce dernier est complètement extrait de la matrice lors de la calcination.

2.5. Spectroscopie UV-visible à réflexion diffuse

La spectroscopie UV-visible à réflexion diffuse a été largement utilisée pour caractériser la nature et la coordination des ions Fe^{3+} contenus dans les matériaux silicatés. Cependant l'assignement des bandes reste encore l'objet de beaucoup de discussions [29, 30]. Dans cette partie, seuls les matériaux à base de fer seront examinés.

2.5.1. Matériau Fe-HMS

La présence des bandes à 215 et 250 nm dans le spectre UV-visible à réflexion diffuse de Fe-HMS (Figure III.2.5.1.1) confirme l'incorporation des ions Fe^{3+} dans la charpente silicatée de HMS.

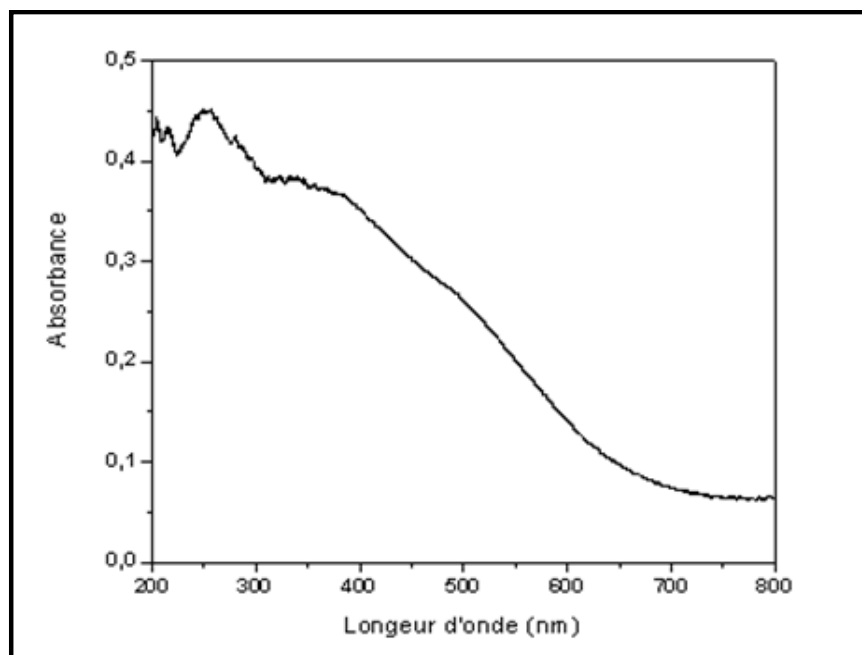


Figure III.2.5.1.1 : Spectre UV-visible du matériau Fe-HMS

En effet, la bande d'absorption à 250 nm correspond au transfert de charge oxygène-fer du aux transitions électroniques $t_1 \rightarrow t_2$ et $t_1 \rightarrow e$, engageant les espèces de fer isolées Fe^{3+} dans la géométrie tétraédrique $[\text{FeO}_4]^-$ [30, 31]. Liu et al. [32] rapportent que l'apparition de cette bande indique des états d'oxydation uniformes des espèces Fe dans la charpente avec la formation de Si-O-Fe. Selvam et al. [33] attribuent cette bande à 250 nm soit à la coordinence tétraédrique des espèces ferriques isolées dans les parois ou aux petites particules d'oxydes ferriques dans les mésopores.

L'apparition des bandes à 380 et 500 nm correspondent respectivement aux espèces Fe en coordination octaédrique [34] et aux espèces cristallites Fe_2O_3 [35]. La formation de l'oxyde ferrique dans Fe-HMS est confirmée dans cette étude par les résultats de DRX dans le domaine des grands angles de diffraction à environ 32° en 2θ . Nos résultats sont en accord avec ceux de nombreux auteurs [36-38] qui ont observé une extraction du fer de la charpente sous forme d'oxyde ferrique (coordination octaédrique) formé lors de la calcination sous air à température élevée.

2.5.2. Matériaux Fe-silicate mésoporeux

Les figures III.2.5.2.1 **a**, **b** et **c** représentent respectivement les spectres UV-visible à réflexion diffuse des matériaux Fe-JLU-15, Fe-FSM-16 et Fe-SBA-15.

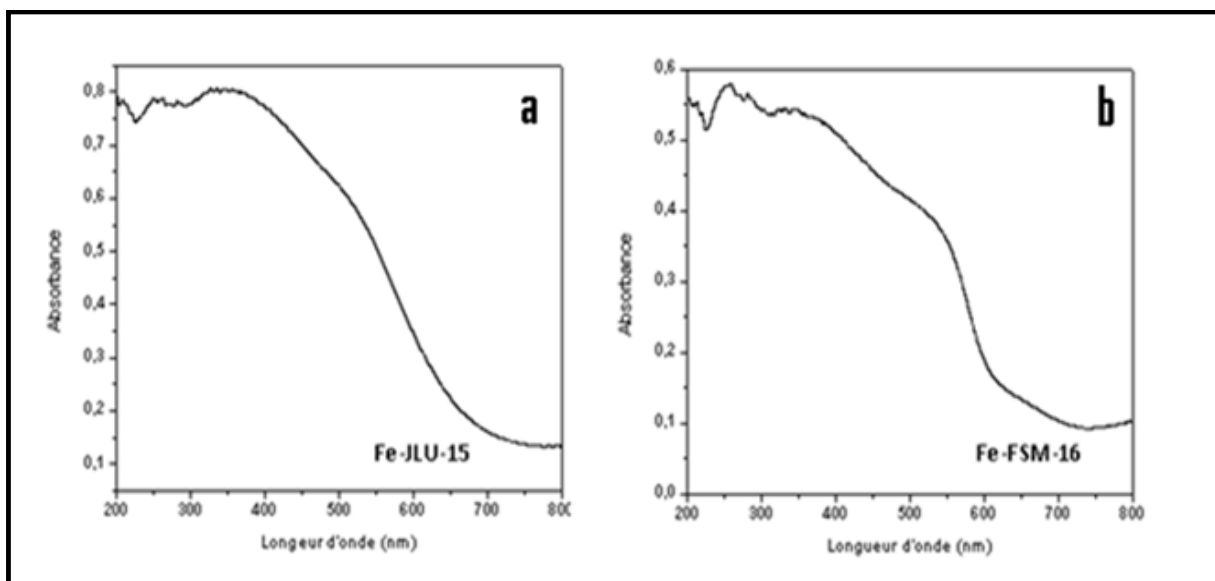


Figure III.2.5.2.1 : Spectre UV-visible des matériaux Fe-JLU-15 (a) et Fe-FSM-16 (b)

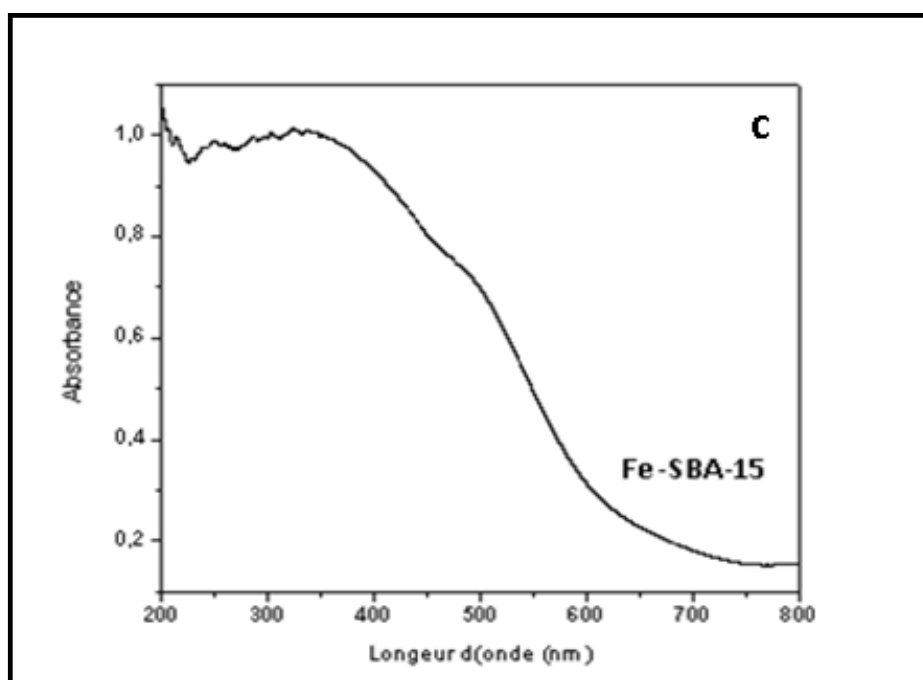


Figure III.2.5.2.1 : Spectre UV-visible du matériau Fe-SBA-15 (c)

Les spectres UV-visible des trois matériaux présentent deux bandes d'absorption entre 200 et 300 nm et deux autres bandes entre 300 et 500 nm. En général, les deux premières bandes sont attribuées à des espèces ioniques de fer isolées. La bande vers 300 nm est attribuée à des petits oligomères de fer et celle appartenant au domaine du visible (500 nm) aux agrégats d'oxyde de fer [39, 40].

Les deux premières bandes apparaissent à 207 et 249 nm pour Fe-JLU-15, à 219 et 255 nm pour Fe-FSM-16 et à 214 et 248 nm pour Fe-SBA-15. Pour les trois matériaux, nous retrouvons la bande centrée à environ 250-255 nm qui est attribuée à la transition de transfert de charge de faible énergie d_{π} - p_{π} entre les ligands O^{2-} en coordination tétraédrique et l'ion central Fe^{3+} [41]. Cette bande atteste de la formation de Fe-O-Si et de la présence des atomes de fer dans la charpente silicatée.

Les bandes d'absorption observées respectivement à 342, 386 et 347 nm des matériaux Fe-JLU-15, Fe-FSM-16 et Fe-SBA-15 atteste de la présence des espèces Fe en coordination octaédrique.

La présence des bandes d'absorption respectivement à 522, 545 et 500 nm des matériaux Fe-JLU-15, Fe-FSM-16 et Fe-SBA-15 confirment la présence d'agrégats d'oxyde de fer pouvant être dispersés sur la surface extérieure des solides probablement sous la forme hématite α - Fe_2O_3 en accord avec les résultats de DRX. La quantité de fer est différente dans nos trois matériaux. Liu et al. [42] rapportent que l'augmentation de la quantité de fer affecte peu la position des bandes d'adsorption mais augmente légèrement la largeur de la bande ce qui est en accord avec nos résultats.

Li et al. [43] rapportent dans la synthèse de Fe-SBA-15 que la formation de différentes espèces de fer est très sensible à la valeur de pH des solutions de synthèse. Ainsi le matériau préparé à pH 1 ne montre aucune bande d'absorption et le spectre UV-Visible à réflexion diffuse obtenu est similaire à celui de la silice pure. Les spectres des solides préparés à pH compris entre 1.5 et 2 présentent des bandes d'absorption centrées entre 210-250 nm attestant de la formation de la liaison Fe-O-Si et par conséquent de l'incorporation du fer dans la charpente silicatée de la SBA-15.

2.6. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des particules de ces matériaux mésoporeux ainsi que leur état de surface sont obtenus par microscopie électronique à balayage.

Comme pour la spectroscopie UV-visible à réflexion diffuse, seuls les matériaux à base de fer seront examinés.

2.6.1. Morphologie de Fe-HMS

Les photos MEB de Fe-HMS (Figure III.2.6.1.1) montrent une morphologie uniforme constituée d'agrégats de petites particules à l'inverse de ce qui est obtenu en présence des tamis moléculaires type MCM-41 qui affichent des particules larges et irrégulières [44].

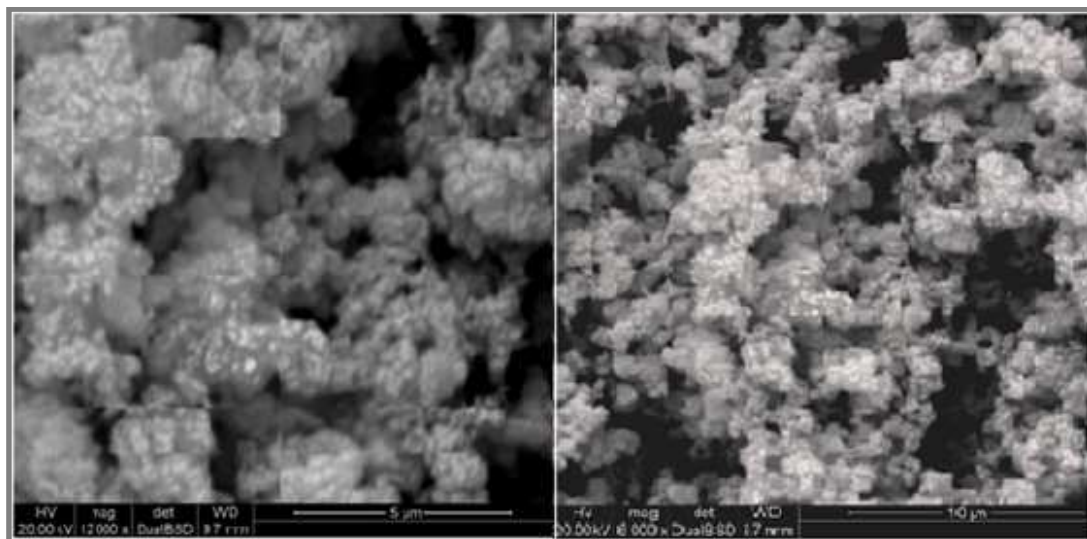


Figure III.2.6.1.1 : Clichés MEB avec grossissement différent du matériau Fe-HMS

2.6.2. Morphologie des matériaux Fe-silicate mésoporeux

La figure III.2.6.2.1 représente les photos MEB des matériaux Fe-JLU-15 (a) et Fe-FSM-16 (b) qui présentent des morphologies très différentes.

Le matériau Fe-JLU-15 présente une surface hétérogène et des agrégats de texture irrégulière. La morphologie du matériau Fe-FSM-16 se présente sous forme de particules agglomérées avec une tendance pour la forme sphérique.

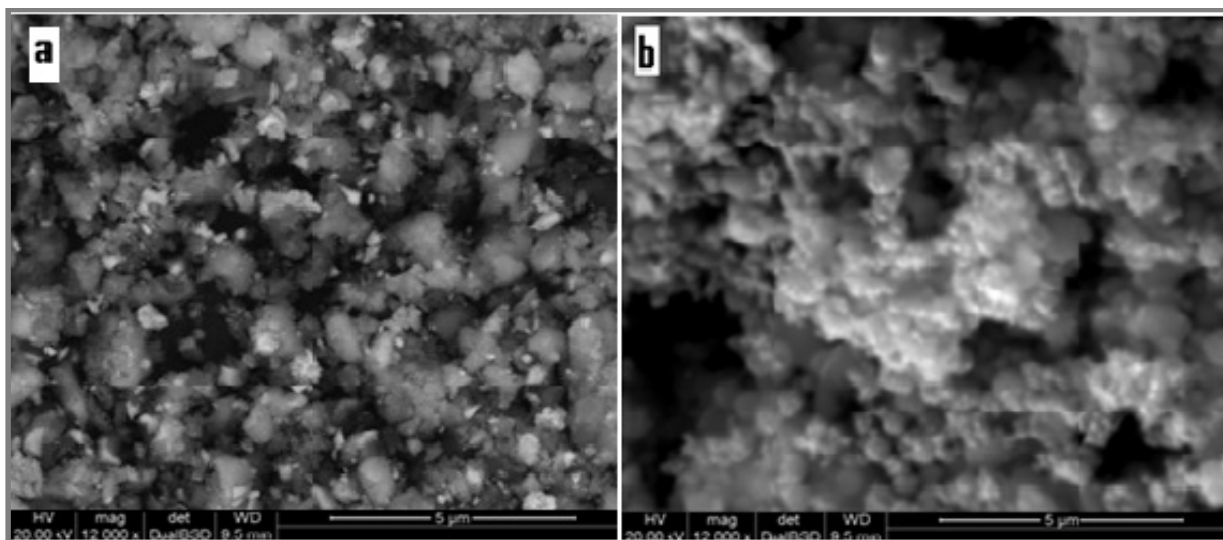


Figure III.2.6.2.1 : Clichés MEB des matériaux Fe-JLU-15 (a) et Fe-FSM-16 (b)

Sur les clichés du matériau Fe-SBA-15 (Figure III.2.6.2.2), on peut distinguer deux morphologies ; une première constituée d'agrégats de petites particules plus ou moins sphériques et une deuxième composée de particules à tendance sphérique mais de taille plus grande. Les structures sphériques se rencontrent souvent en présence de matériaux mésostructurés [45].

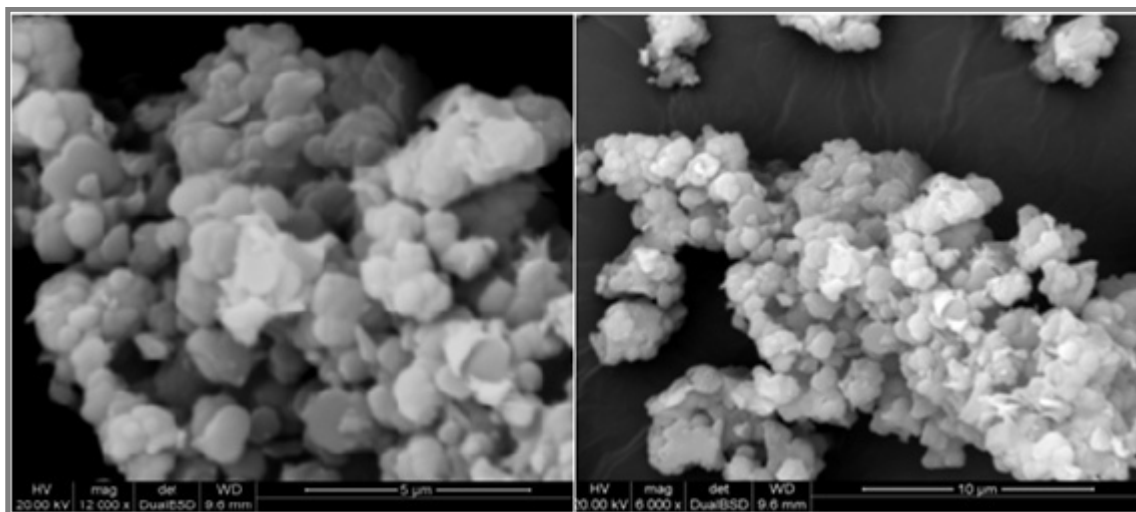


Figure III.2.6.2.2 : Clichés MEB avec grossissement différent du matériau Fe-SBA-15

Conclusion

L'ensemble des caractérisations effectuées ont montré la structure mésoporeuse de ces solides et confirmé l'incorporation du métal dans leur charpente silicatée.

L'analyse chimique a montré que globalement tout le métal introduit dans le gel de préparation se trouve dans le catalyseur.

La diffraction X aux petits angles a confirmé une structure moins ordonnée des matériaux M-HMS et du matériau Fe-JLU-15. Une structure plus ordonnée avec un agencement régulier des canaux est obtenue pour les matériaux Fe-FSM-16 et Fe-SBA-15. L'apparition de pics plus ou moins intenses dans le domaine des grands angles de diffraction atteste de la formation d'oxyde ferrique pour tous les catalyseurs à base de fer.

La technique BET a montré que l'ensemble de ces solides ont de grande surface spécifique et un ordre des diamètres poreux confirmant la structure mésoporeuse de ces matériaux. Une microporosité, bien qu'elle soit faible, est notée pour tous les solides à base de fer. Si toutes les isothermes sont de type IV pour ces derniers, leur branche de désorption semble évoluer différemment. Une boucle d'hystérésis de type H2 est obtenue pour les matériaux Fe-HMS et Fe-FSM-16 dans un domaine de pression relative large alors qu'elle n'apparaît qu'aux valeurs plus élevées de pression relative pour Fe-JLU-15. Seule l'isotherme du matériau Fe-SBA-15 a montré un plateau de saturation et une hystérésis de type H1.

La spectroscopie IR a montré les principales bandes caractéristiques de la silice et a confirmé pour l'ensemble des matériaux étudiés l'incorporation de l'hétéroatome et de la formation de la liaison M-O-Si.

La spectroscopie UV-visible à réflexion diffuse a mis en évidence pour tous les matériaux à base de fer, les bandes attribuées à la coordinence tétraédrique des espèces ferriques isolées dans les murs et attestant de la formation de la liaison Si-O-Fe. De plus, elle a montré la présence d'agrégats d'oxyde de fer pouvant être dispersés sur la surface extérieure de ces solides.

La technique MEB a permis de mettre en évidence pour tous les matériaux à base de fer des morphologies différentes sous forme de particules agglomérées.

Références bibliographiques

- [1] P.T. Tanev, M. Chibwe, T.J. Pinnavaia, *Nature* 368 (1994) 317.
- [2] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* 267 (1995) 865.
- [3] A. Tuel, *Micropor. Mésopor. Mater.* 27 (1999) 151.
- [4] S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, *Science* 269 (1995) 1242.
- [5] A. Tuel, S. Gontier, *Chem. Mater.* 8 (1996) 114.
- [6] Y. Li, Z. Feng, Y. Lian, K. Sun, L. Zhang, G. Jia, Q. Yang, C. Li, *Micropor. Mesopor. Mater.* 84 (2005) 41.
- [7] N-Y. He, J-M. Cao, S-L. Bao, Q-H. Xu, *Mater. Lett.* 31 (1997) 133.
- [8] W.S. Ahn , D.H. Lee, T.J. Kim , G. Seo, R. Ryoo, *Appl. Catal. A* 181 (1999) 39.
- [9] T.M. Abdel-Fattah, T.J. Pinnavaia, *Chem. Commun.* (1996) 665.
- [10] W. Zhang, J. Wang, P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Chem. Commun.* (1996) 979.
- [11] Z. Fu, J. Chen, D. Yin, D. Yin, L. Zhang, Y. Zhang, *Catal. Lett.* 66 (2000) 105.
- [12] Y. Du, S. Liu, Y. Ji, Y. Zhang, F. Liu, Q. Gao, F-S. Xiao, *Catal. Today* 131 (2008) 70.
- [13] M.M. Mohamed, N.A. Eissa, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 1993.
- [14] D. Zhao, J. Feng, Q.Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548.
- [15] Y. Wei, Y. Wang, J. Zhu, Z. Wu, *Adv. Mater.* 15 (2003) 1943.
- [16] C. Yu, B. Tian, J. Fan, G.D. Stucky, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 4556.
- [17] H. Liu, G. Lu, Y. Guo, Y. Guo, J.Wang, *Nanotechnology* 17 (2006) 997.
- [18] A. Vinu, D. P. Sawant, K. Ariga, K. Z. Hossain, S. B. Halligudi, M. Hartmann, M. Nomura, *Chem. Mater.* 17 (21) (2005) 5339.
- [19] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *Langmuir* 15 (1999) 5683.
- [20] T.R. Pauly, Y. Liu, T.J. Pinnavaia, S.J.L. Billinge, T.P. Rieker, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 8835.
- [21] C. Sonwane, P. J. Ludovice, *J. Molecular Catal. A: Chem.* 238 (1) (2005) 135.
- [22] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, F. Fajula, *Langmuir* 17 (26) (2001) 8328.
- [23] V. Parvulescu, B.L. Su, *Catal. Today* 69 (2001) 315.

- [24] A. Hagen, K. Schueler, F. Roessner, *Micropor. Mesopor. Mater.* 51(2002) 23.
- [25] S. Jiang, Y. Kong, J. Wang, X. Ren, Q. Yan, J. *Porous Mater.* 13(2006) 341.
- [26] Y. Kong, S. Jiang, J. Wang, S. Wang, Q. Yan, Y. Lu, *Micropor. Mesopor. Mater.* 86 (2005) 191.
- [27] R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, M. Kawakita, K. Ogura, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 12184.
- [28] Y. Zhang, F. Gao, H. Wana, C. Wu, Y. Kong, X. Wu, B. Zhao, L. Dong, Y. Chen, *Micropor. Mesopor. Mater.* 113 (2008) 393.
- [29] S. Samanta, S. Giri, P.U. Sastry, N.K. Mal, A. Manna, A. Bhaumil, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 3012.
- [30] S. Bordiga, R. Buzzoni, F. Geobaldo, C. Lamberti, E. Giamello, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini, G. Tozzola, G. Vlaic, *J. Catal.* 158 (2) (1996) 486.
- [31] T. Inui, H. Nagata, M.J. Inoue, *J. Catal.* 139 (1993) 482.
- [32] C. Liu, Y. Shan, X. Yang, X. Ye, Y. Wu, *J. Catal.* 168 (1997) 35.
- [33] P. Selvam, S.E. Dapurkar, S.K. Badamali, M. Murugasan, H. Kuwano, *Catal.Today* 68 (2001) 69.
- [34] P.B. Amama, S. Lim, D. Ciuparu, L. Pfefferle, G.L. Haller, *J. Phys. Chem. B* 81 (2005) 2645.
- [35] A. Vinu, K.U. Nandhini, V. Murugesan, W. Bohlmann, V. Umamaheswari, A. Poppl, M. Hartmann, *Appl. Catal. A* 265 (2004) 1.
- [36] B. Echchahed, A. Moen, D. Nicholson, L. Bonneviot, *Chem. Mater.* 9 (1997) 1716.
- [37] A. Tuel, I. Arcon, J.M.M. Miller, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 94 (1998) 3501.
- [38] N-Y. He, S-L. Bao, Q-H. Xu, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105 (1997) 85.
- [39] E.J.M. Hensen, Q. Zhu, R.A.J. Janssen, P.C. MAgusin, P.J. Kooyman, R.A. van Santen, *J. Catal.* 233 (2005) 123.
- [40] M. Santhosh Kumar, M. Schwidder, W. Grunert, U. Bentrup, A. Bruckner, *J. Catal.* 239 (2006) 173.
- [41] T. Kawabata, Y. Ohishi, S. Itsuki, N. Fujisaki, T. Shishido, K. Takaki, Q. Zhang, Y. Wang, K. Takehira, *J. Mol. Catal. A* 236 (2005) 99.
- [42] H. Liu, G. Lu, Y. Guo, Y. Guo, J. Wang, *Micropor. Mesopor. Mater.* 108 (2008) 56.

- [43] Y. Li, Z. Feng, Y. Lian, K. Sun, L. Zhang, G. Jia, Q. Yang, C. Li, *Micropor. Mesopor. Mater.* 84 (2005) 41.
- [44] F.D. Renzo, F. Testa, J.D. Chen, H. Cambon, A. Galarneau, D. Plee, F. Fajula, *Micropor. Mesopor. Mater.* 28 (1999) 437.
- [45] D. J. Macquarrie, D. B. Jackson, J. E.G. Mdoe, J. H. Clark, *New J. Chem.* 23 (1999) 539.

CHAPITRE IV
OXYDATION CATALYTIQUE DU
PHÉNOL PAR LE PEROXYDE
D'HYDROGÈNE

1. Introduction

L'objectif de la réaction d'oxydation du phénol est sa minéralisation totale en CO_2 et H_2O . Cependant, une oxydation totale est très difficile à atteindre même dans les conditions opératoires les plus sévères.

Il s'agit donc de trouver un catalyseur qui soit très actif, stable et sélectif pour cette réaction. Pour cela, nous avons testé les propriétés catalytiques des matériaux M-HMS (M : Fe, Ni et Mn) et Fe-silicate mésoporeux (silicate : JLU-15, FSM-16 et SBA-15) en oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène. C'est un des Procédés d'Oxydation Avancés appelé OPH (**O**xydation par le **P**eroxyde d'**H**ydrogène).

La réaction est réalisée en milieu aqueux dilué dans des conditions douces de température et de pression (313K, 1atm). Le peroxyde d'hydrogène se décompose très faiblement en oxygène moléculaire en milieux dilué.

Le phénol (PhOH) est pris comme molécule organique modèle en raison de son utilisation dans divers procédés de synthèse, de sa présence dans divers effluents industriels ainsi que de son intervention dans les mécanismes d'oxydation de nombreux composés aromatiques.

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est choisi pour son important pouvoir oxydant. Sa décomposition entraîne la formation de radicaux hydroxyles $\text{HO}^\bullet$ qui ont un potentiel d'oxydation plus élevé. De plus, il peut former un couple redox avec l'eau et n'engendre que ce dernier au cours de sa décomposition. Le choix de cet oxydant écologique nous permet également de travailler dans des réacteurs simples et dans des conditions douces de température et de pression.

Une étude préliminaire est réalisée sur le matériau Fe-HMS afin d'optimiser le pH initial du milieu réactionnel à la température de 313K. Les paramètres de la réaction étudiés sont :

- Effet de l'ajustement du pH du milieu réactionnel
- Effet du rapport molaire $\text{PhOH}:\text{H}_2\text{O}_2$
- Stabilité des catalyseurs actifs

Dans la littérature, les seuls travaux en oxydation du phénol sont réalisés avec les matériaux HMS et SBA-15 à des températures de réaction élevées. Dans ce travail, nous

avons testé les propriétés catalytiques de nos solides dans des conditions opératoires douces de température et de pression (313K, 1atm).

2. OPH du phénol sur les catalyseurs M-HMS

2.1. Etude préliminaire sur Fe-HMS

2.1.1. Optimisation du pH

Dans le tableau IV.2.1.1.1 sont portées les conditions opératoires de l'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène en milieu aqueux en présence de Fe-HMS.

Tableau IV.2.1.1.1 : Conditions opératoires de l'étude préliminaire

[PhOH] _i (mg/L)	PhOH:H ₂ O ₂ Rapport molaire	Catalyseur (g/L)	Température (K)
188	1:17	1	313

Nous avons choisi d'opérer en présence d'un excès de H₂O₂, soit environ 1.2 fois le rapport stœchiométrique nécessaire pour une minéralisation totale du phénol en CO₂ et H₂O (soit 14 moles de H₂O₂ par mole de phénol). La concentration initiale en phénol de 188mg/l est proche de celle trouvée dans les rejets industriels.

Nous avons observé, après la mise en contact du catalyseur Fe-HMS avec la solution aqueuse de phénol, une augmentation du pH du milieu réactionnel de 5.5 à 6.5-6.6 et un faible taux de conversion du phénol qui ne dépasse pas 26.5% après 4h de réaction. Certains auteurs [1] attribuent ce faible taux de conversion de phénol à l'oxyde de fer éventuellement présent à la surface du catalyseur qui peut accélérer la décomposition du peroxyde d'hydrogène sans pour autant oxyder le phénol.

Dans ce travail, le faible taux de conversion de phénol est probablement lié à la faible acidité du milieu réactionnel qui entraîne une faible décomposition du peroxyde d'hydrogène (environ 11%). Le pH a une influence fondamentale dans le mécanisme de décomposition du peroxyde d'hydrogène. En effet en plus de son fonctionnement en conditions douces, H₂O₂ peut-être activé en milieu acide de Brönsted ou de Lewis [2].

Nous avons donc entrepris d'étudier l'effet du pH initial du milieu réactionnel sur la dégradation du substrat C₆H₅-OH, la décomposition de l'oxydant H₂O₂ et sur la stabilité de

Fe-HMS. Pour cela, nous avons ajusté le pH du mélange initial (solution aqueuse de phénol et catalyseur) de sa valeur de 6.5-6 à des valeurs allant de 5.5 à 2.5.

Les résultats obtenus sont portés sur la figure IV.2.1.1.1 et montrent qu'en milieu fortement acide (pH=2.5) ou faiblement acide ($4.5 < \text{pH} \leq 5.5$), la conversion du phénol n'atteint pas 35%.

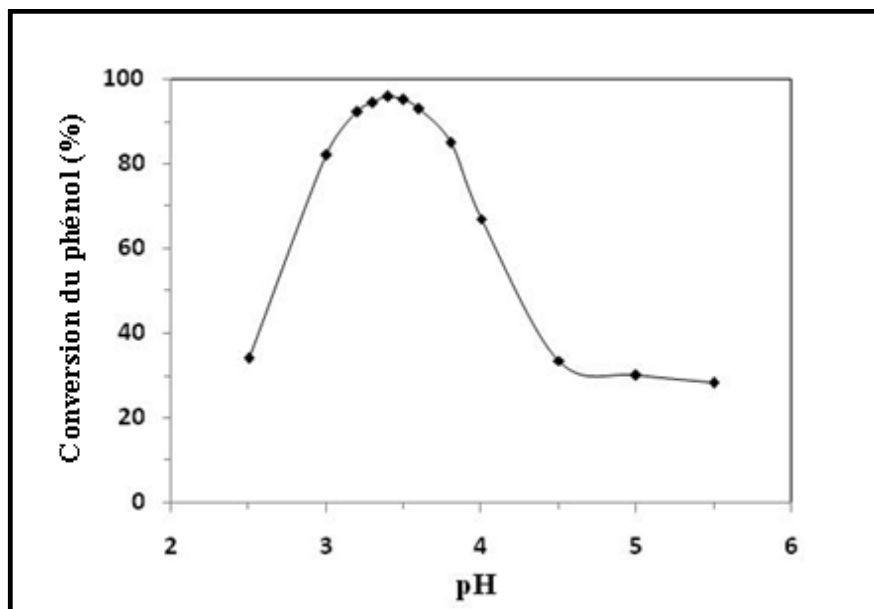


Figure IV.2.1.1.1 : Effet du pH sur l'oxydation du phénol sur Fe-HMS.

Conditions opératoires : $[\text{PhOH}] 2.10^{-3}\text{M}$, $\text{PhOH}:\text{H}_2\text{O}_2$ 1:17, catalyseur 1g/L, 313K, 4h.

Le taux de conversion du phénol augmente progressivement avec le pH et passe par un maximum de 97% pour une valeur de pH de 3.4 puis diminue avant d'atteindre un palier à moins de 33.5% à partir d'un pH égal à 4.5.

Divers travaux réalisés dans des réacteurs fermés en présence de catalyseurs solides à base d'oxydes de métaux de transition font mention de l'obtention de meilleurs résultats en milieu acide qu'en milieu alcalin [3]. Lee et al. [4] ont testé la réaction d'oxydation du phénol en milieu acide, neutre et basique et ont observé un meilleur taux de conversion du phénol en conditions acides, ce qui indique que les radicaux hydroxyles peuvent être produits plus facilement qu'en milieu neutre ou basique.

En effet, en milieu basique le phénol et les intermédiaires acides carboxyliques se présentent respectivement sous la forme d'ions phénolates et carboxylates, dont la réactivité est différente de celle de leur acide conjugué. Toutefois, les composants actifs de ces

catalyseurs peuvent passer aisément en solution à des pH acides et de ce fait contribuer à son activité. Timofeeva et al. [5] ont obtenu un maximum de conversion en phénol à des pH allant de 3 à 3.7 en présence de Fe-MMM-2, une mésophase mésoporeuse incorporée au fer. Cependant, ces auteurs ont observé un taux substantiel en fer repassé en solution.

Compte tenu de nos résultats et ceux de la littérature, c'est donc à la valeur de 3.4 que nous ajusterons le pH initial des solutions pour l'ensemble des catalyseurs. La figure IV.2.1.1.2 représente la cinétique de conversion du phénol sur Fe-HMS avant et après ajustement du pH à 3.4.

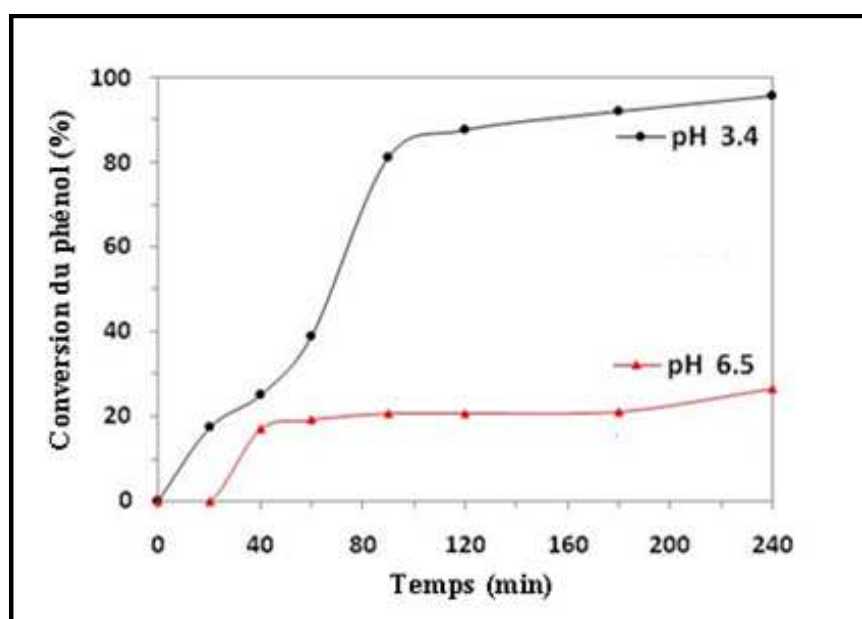


Figure IV.2.1.1.2 : Conversion du phénol sur Fe-HMS avant et après ajustement du pH à 3.4, Conditions opératoires: $[\text{PhOH}] 2.10^{-3}\text{M}$, $\text{PhOH:H}_2\text{O}_2$ 1:17, catalyseur 1g/L, 313K.

L'activité du catalyseur augmente avec l'acidité du mélange réactionnel qui améliore la décomposition du peroxyde d'hydrogène. En effet après 20 min de réaction, le taux de conversion du phénol est respectivement égal à 0 et 18% avant et après ajustement du pH à 3.4. A ce pH le taux de phénol converti augmente rapidement après une courte période d'induction. Après 4 heures de réaction, le taux de conversion du phénol est de 26.3 et 96% avant et après ajustement du pH respectivement.

La période d'induction a été définie par Simon et al. [6] comme étant le temps avant lequel la vitesse de la réaction augmente rapidement. La disparition de cette période peut-être liée selon Carriazo et al. [7] à un éventuel changement dans la texture du matériau suite à la

réaction. La période d'induction a souvent été évoquée dans les procédés catalytiques Fenton utilisant des argiles pontées [8-10]. Divers travaux [9-11] ont aussi montré que le temps de cette période diminue avec l'augmentation de la température de la réaction.

2.1.2. Evolution du pH

Sur la figure IV.2.1.2.1 sont portées les taux de conversion du phénol et de H_2O_2 sur Fe-HMS ainsi que l'évolution du pH du milieu réactionnel au cours du temps après son ajustement à 3.4.

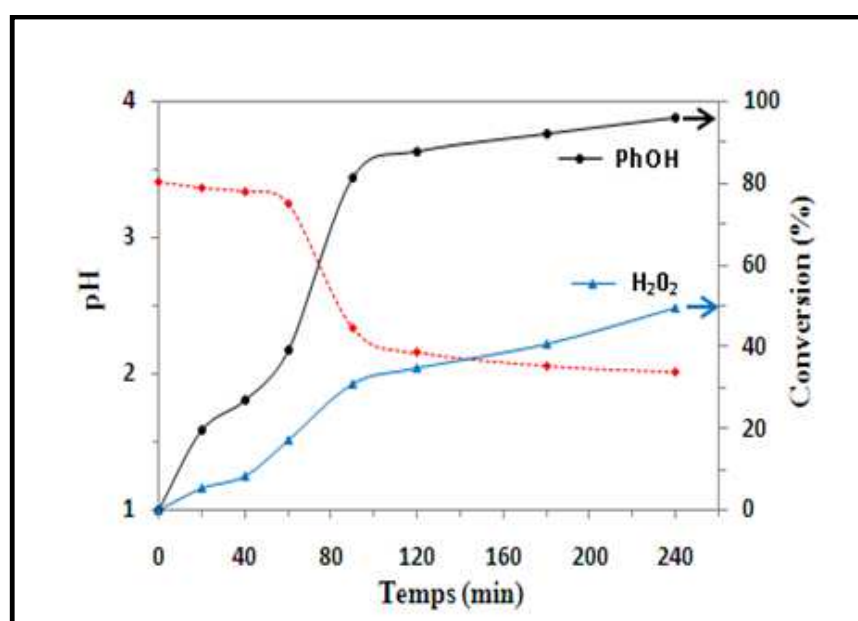


Figure IV.2.1.2.1 : Conversion du phénol, consommation de H_2O_2 et variation du pH (----) sur Fe-HMS ($[PhOH] 2.10^{-3}M$, $PhOH:H_2O_2$ 1:17, catalyseur 1g/L, pH 3.4, 313K).

Les cinétiques de décomposition du peroxyde d'hydrogène et du phénol présentent une période d'induction. Cette dernière semble coïncider avec un palier sur la courbe de pH. Nous pensons qu'au début de la réaction, le phénol et H_2O_2 peuvent probablement s'adsorber à la surface de la Fe-HMS pour réagir avec les espèces Fe. Une baisse prononcée du pH est obtenue après 60 min de l'addition de H_2O_2 correspondant à une augmentation significative du taux de phénol converti.

Selon Mei et al. [12], l'adsorption du phénol à la surface du catalyseur est un facteur promoteur pour la formation des radicaux hydroxyles en milieu aqueux et en présence de H_2O_2 . Santos et al. [13] ont montré que la dégradation du phénol impliquant des radicaux

hydroxyles passe par une hydroxylation aromatique suivie par d'autres réactions hydroxylation/oxydation pour produire généralement CO_2 et H_2O .

2.2. OPH du phénol à pH ajusté sur M-HMS

2.2.1. Effet du métal

Sur les figures IV.2.2.1.1 **a**, **b** et **c** sont respectivement comparés les taux de conversion du phénol, de décomposition de H_2O_2 et les variations du pH du milieu réactionnel au cours du temps des trois catalyseurs Fe-HMS, Ni-HMS et Mn-HMS.

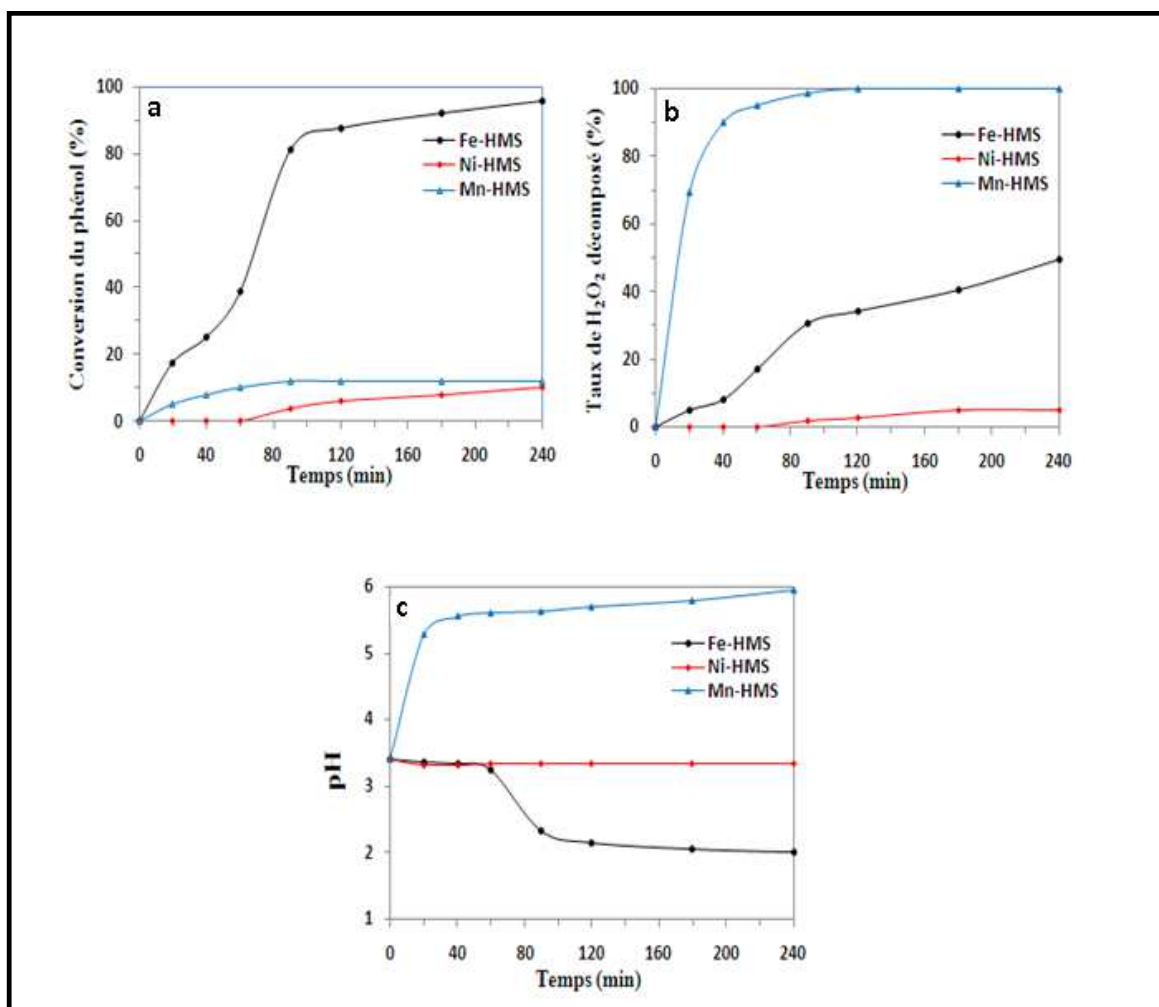


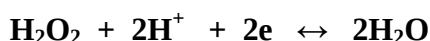
Figure IV. 2.2.1.1 : Cinétique de conversion du phénol (**a**), décomposition de H_2O_2 (**b**) et variation du pH (**c**) sur les catalyseurs M-HMS. ($[\text{PhOH}] 2.10^{-3}\text{M}$, $\text{PhOH}:\text{H}_2\text{O}_2$ 1:17, catalyseur 1g/L, pH 3.4, 313K).

Ces figures montrent clairement l'effet du métal de transition (Fe, Ni et Mn) incorporé dans la charpente silicatée HMS sur la conversion du substrat, la décomposition de l'oxydant et sur la variation du pH au cours du temps après son ajustement initial à 3.4.

En présence de Mn-HMS, la décomposition de H_2O_2 est très rapide et atteint presque 100% au bout d'une heure de réaction alors qu'en présence de Ni-HMS, sa décomposition est très lente et très faible (5% à $t=4\text{h}$). En présence de Fe-HMS, le taux de décomposition de H_2O_2 augmente progressivement avec le temps et atteint environ 50% après 4 heures de réaction.

En considérant le taux de conversion du phénol (Figure IV.2.2.1.1a) en présence des matériaux Fe-HMS et Mn-HMS, la comparaison de leur cinétique respective de décomposition de H_2O_2 (Figure IV.2.2.1.1b) suggère probablement l'existence de deux voies différentes de décomposition de H_2O_2 . En effet, la décomposition du peroxyde d'hydrogène peut avoir lieu selon un mécanisme homolytique ou hétérolytique en présence de métaux de transition à valences variables [2].

Nos résultats montrent que la décomposition de H_2O_2 passe par la formation des radicaux hydroxyles en présence de Fe-HMS alors qu'en présence de Mn-HMS, H_2O_2 se décompose probablement en oxygène moléculaire. Ce dernier catalyseur est le seul dans cette série qui présente une augmentation du pH au cours du temps. Comme le montre la Figure IV.2.3.1c en présence de Mn-HMS, le pH augmente rapidement au bout de 20 mn à 5.3 avant d'atteindre la valeur de 6 après 4 heures de réaction. Cette diminution de l'acidité peut éventuellement s'expliquer par une consommation des protons selon l'équation :



Selon Guo et al. [14] à pH élevé, H_2O_2 se décompose rapidement en O_2 et H_2O sans se transformer en radicaux hydroxyles actifs, ce qui engendre une perte de son pouvoir d'oxydation.

L'incorporation du nickel ne semble pas affecter l'évolution du pH de la solution au cours du temps. En présence de Fe-HMS, le pH du milieu réactionnel reste pratiquement inchangé après 1 heure de réaction puis diminue progressivement pour atteindre une valeur d'environ 2 après 4 heures de réaction (Figure IV.2.3.1c). L'oxydation du phénol peut générer plusieurs intermédiaires qui provoquent une diminution du pH initial et accélèrent ainsi le processus d'oxydation. Nous avons observé une diminution du pH au cours du temps en

présence de Fe-HMS alors qu'il est resté constant en présence de Ni-HMS avec une inactivité en oxydation du phénol.

Dans le tableau IV.2.2.1.2 sont portés les taux de conversion du phénol et de H_2O_2 après 4 heures de réaction sur les matériaux M-HMS.

Tableau IV. 2.2.1.2 : OPH du phénol sur les matériaux M-HMS après ajustement du pH à 3.4.

Catalyseur	Fe-HMS	Ni-HMS	Mn-HMS
Taux de H_2O_2 décomposé (%)	49.5	05	100
Taux de phénol converti (%)	95.95	10	12

Conditions opératoires : $[PhOH]$ $2.10^{-3}M$, $PhOH:H_2O_2$ 1:17, catalyseur 1g/L, pH 3.4, 313K, 4h.

Ces résultats montrent que seul le matériau Fe-HMS est actif en OPH du phénol. L'inactivité des matériaux Ni-HMS et Mn-HMS en oxydation du phénol semble être liée au taux de H_2O_2 décomposé. En effet, le phénol n'a pas pu être oxydé, en absence d'une décomposition de H_2O_2 en présence de Ni-HMS ou suite à une décomposition rapide et totale en présence de Mn-HMS.

L'ensemble des résultats obtenus ont permis de sélectionner le catalyseur Fe-HMS qui est le plus actif en oxydation du phénol par H_2O_2 en milieu aqueux dilué à 313K.

2.3. Effet du rapport molaire $PhOH:H_2O_2$

Nous avons réalisé deux séries d'expériences en présence de Fe-HMS, l'une en maintenant le pH à sa valeur initiale de 6.5 et l'autre en l'ajustant à 3.4. Les rapports molaires $PhOH:H_2O_2$ étudiés varient de 1:10 à 1:17, les résultats sont portés sur la figure IV.2.3.1.

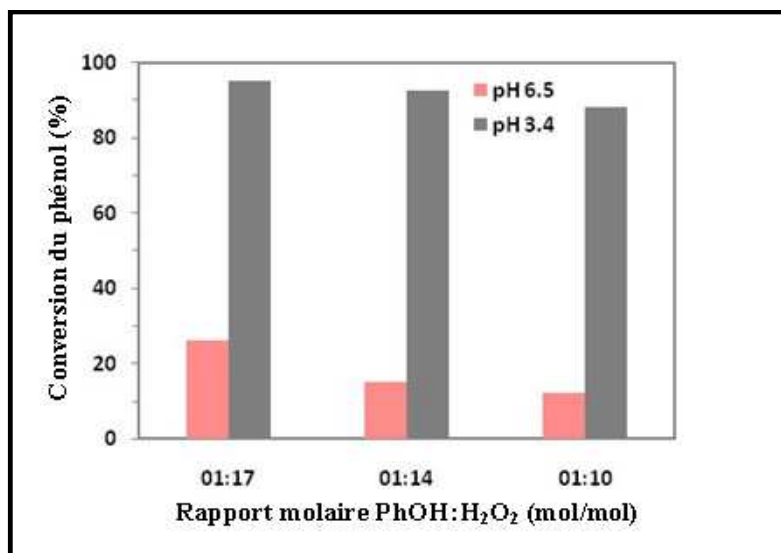


Figure IV.2.3.1 : Effet du rapport molaire H₂O₂:PhOH en OPH du phénol sur Fe-HMS avant et après ajustement de pH ([PhOH] 2.10⁻³M, catalyseur 1g/L, 313K, 4h).

Cette figure montre clairement que sans ajustement du pH de la solution à 3.4, le taux de conversion du phénol reste très bas et ce quelque soit le rapport molaire PhOH:H₂O₂. Après ajustement du pH à 3.4, le taux de conversion du phénol augmente avec le rapport molaire PhOH:H₂O₂. A pH 3.4, le taux de conversion du phénol après 4 heures de réaction est respectivement de 88, 92.5 et 95.2% pour les rapports PhOH:H₂O₂ de 1:10, 1:14 et 1:17. La figure IV.2.3.2 montre l'effet du rapport PhOH:H₂O₂ sur la cinétique d'oxydation du phénol sur Fe-HMS après ajustement du pH à 3.4.

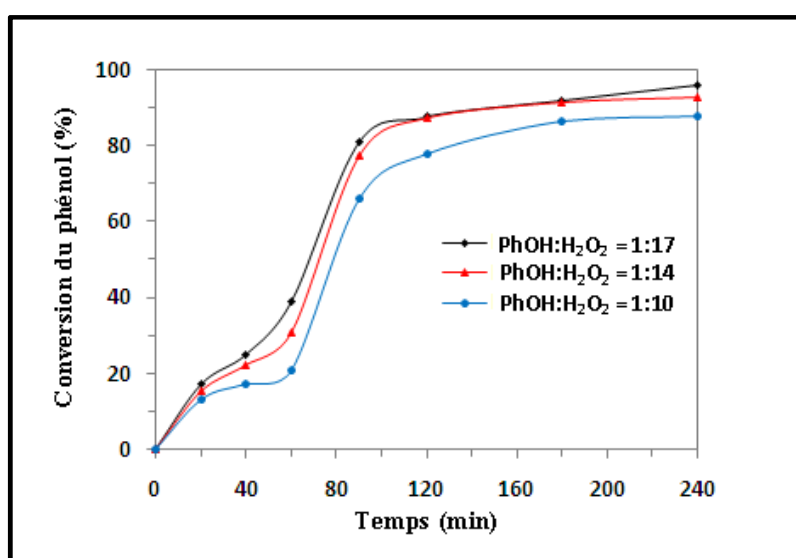


Figure IV.2.3.2 : Effet du rapport molaire PhOH:H₂O₂ en OPH du phénol sur Fe-HMS ([PhOH] 2.10⁻³M, catalyseur 1g/L, pH 3.4, 313K).

La période d'induction est pratiquement la même pour les trois rapports $\text{PhOH}:\text{H}_2\text{O}_2$ à pH de 3.4. Ce résultat laisse suggérer une adsorption des réactifs sur Fe-HMS qui présente une grande surface spécifique ($1135 \text{ m}^2/\text{g}$). Ces canaux assez larges, peuvent permettre aux réactifs (substrat et oxydant) d'approcher les centres catalytiques actifs. En effet pour ces propriétés de surface, Bachari et al. [15] ont observé dans les réactions d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle sur Fe-HMS, une activité et une sélectivité pour des molécules volumineuse telle que le méthoxy naphthalène. Ces auteurs concluent que la grande taille des pores du matériau Fe-HMS ne limite pas la dimension des molécules et des intermédiaires réactionnels qui pourraient réagir.

2.4. Stabilité catalytique

En catalyse hétérogène, il est connu que les catalyseurs à base de fer posent un problème de lixiviation des espèces Fe actives [16, 17]. Cette particularité indésirable rend à la fois difficile la récupération des produits et le recyclage du catalyseur.

Dans le but de contrôler la stabilité du matériau Fe-HMS, le catalyseur est récupéré par centrifugation après 4 heures de réaction, lavé plusieurs fois à l'eau chaude puis séché à 150°C sous air pendant 4h avant d'être réutilisé dans un deuxième cycle.

Sur la figure IV.2.4.1 sont portées les cinétiques d'oxydation du phénol à pH 3.4 sur Fe-HMS pour deux cycles consécutifs.

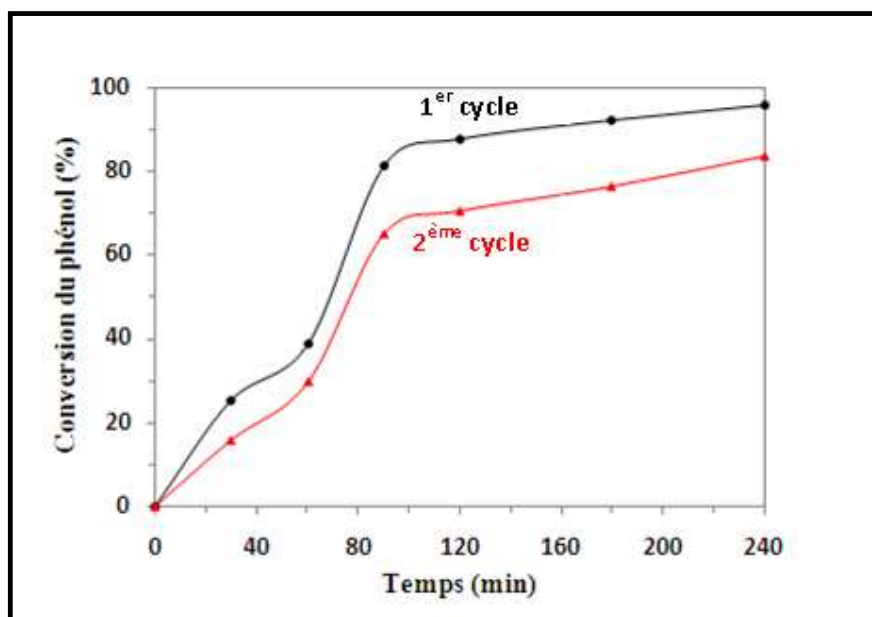


Figure IV.1.4.1 : Cinétique du recyclage de Fe-HMS en OPH du phénol. Conditions opératoires: $[\text{PhOH}] 2.10^{-3}\text{M}$, $\text{PhOH}:\text{H}_2\text{O}_2$ 1:17, catalyseur 1g/L , pH 3.4, 313K .

Ces résultats montrent que Fe-HMS reste relativement actif après le premier cycle. Nous notons cependant une perte moyenne d'environ 12.5% de son activité catalytique et le taux de H_2O_2 décomposé passe après le premier cycle de 44 à 27% après 4 heures de réaction (Tableau IV.2.4.1).

Tableau IV.2.4.1 : Stabilité de Fe-HMS en OPH du phénol

Fe-HMS	PhOH converti (%)	H_2O_2 décomposé (%)	Fe dissout en solution (ppm)
1 ^{er} cycle	95.25	44.11	1.95
2 ^{ème} cycle	76.15	27.15	0.72

Conditions opératoires : $[\text{PhOH}]$ 2.10^{-3}M , PhOH: H_2O_2 1:17, catalyseur 1g/L, pH 3.4, 313K, 4h.

Le taux de fer solubilisé après le deuxième cycle est de 4.3% après ajustement du pH du mélange réactionnel à 3.4. Kawabata et al. [18] ont obtenu en oxydation du phénol et en présence du fer incorporé dans les matériaux MCM-41 et HMS, un taux de phénol converti de 100% après 15 min de réaction à 80°C et à un pH de 3.5. Toutefois, ils notent une destruction des mésopores de ces matériaux avec un taux de fer repassé en solution allant de 6 à 100%.

Nous avons réalisé des isothermes d'adsorption-désorption d'azote sur le catalyseur Fe-HMS frais et celui récupéré à la fin du premier cycle (catalyseur utilisé) afin de voir s'il y a eu des modifications des propriétés texturales.

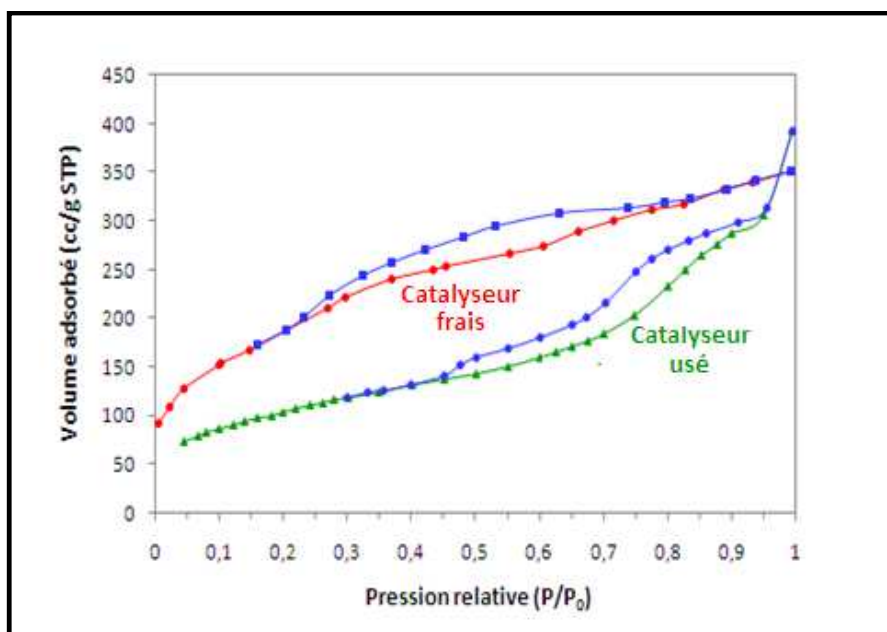


Figure IV.2.4.2 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote de Fe-HMS frais et utilisé

La figure IV.2.4.2 montre que l'allure de l'isotherme d'adsorption du catalyseur utilisé est différente de celle du catalyseur frais bien qu'elle reste de type IV avec une large hystérèse de type H2. Le volume total poreux à $P/P_0 = 0.95$ du catalyseur frais passe de $0.9 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ à $0.61 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ après le premier cycle et sa surface spécifique diminue de 29%. Cette diminution n'affecte pas de façon significative l'activité catalytique du fait de sa grande surface spécifique initiale ($1135 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Dans le domaine de faibles pressions relatives ($0 < P/P_0 < 0.1$), la capacité d'adsorption du catalyseur frais qui est de $0.132 \text{ cm}^3/\text{g}$ diminue après le premier cycle. Quintanilla et al. [19] expliquent la non désactivation d'un catalyseur recyclé à base de fer déposé sur charbon actif par le fait que même si l'accès aux micropores est bloqué, la réaction s'effectue principalement au niveau des méso et macropores.

La condensation capillaire a lieu à des pressions relatives plus élevées sur le catalyseur utilisé ($0,5 < P/P_0 < 0,95$) que sur le catalyseur frais ($0,3 < P/P_0 < 0,7$). Ceci indique la présence de pores plus grands pour le matériau recyclé. Pour des pressions relatives $P/P_0 > 0,95$, le palier de saturation est réduit pour le catalyseur utilisé à un point d'inflexion.

Le décalage de l'hystérèse pour le catalyseur utilisé vers les valeurs élevées de pression relative et une diminution de la quantité de gaz adsorbée explique la diminution de sa surface spécifique.

La perte de la capacité d'adsorption de N_2 de Fe-HMS utilisé peut être liée à l'obstruction des pores. Toutefois il n'est pas possible de conclure si les pores sont simplement bouchés en surface ou bien ils sont encombrés sur toute leur longueur.

La distribution de la taille de pores permet de rendre compte des changements des propriétés de surface. La répartition poreuse s'obtient en traçant la courbe dV/dr_p en fonction de r_p (rayon moyen des pores) déterminée par la méthode BJH à partir de la branche de désorption. Comme le montre la figure IV.2.4.3, une distribution en taille de pore large avec un maximum à $14.26 \text{ \AA}$ est obtenue pour le catalyseur frais. Après le premier cycle, la distribution des mésopores devient de plus en plus étroite avec un déplacement vers les valeurs les plus élevées en taille de pore avec un maximum à $17.11 \text{ \AA}$.

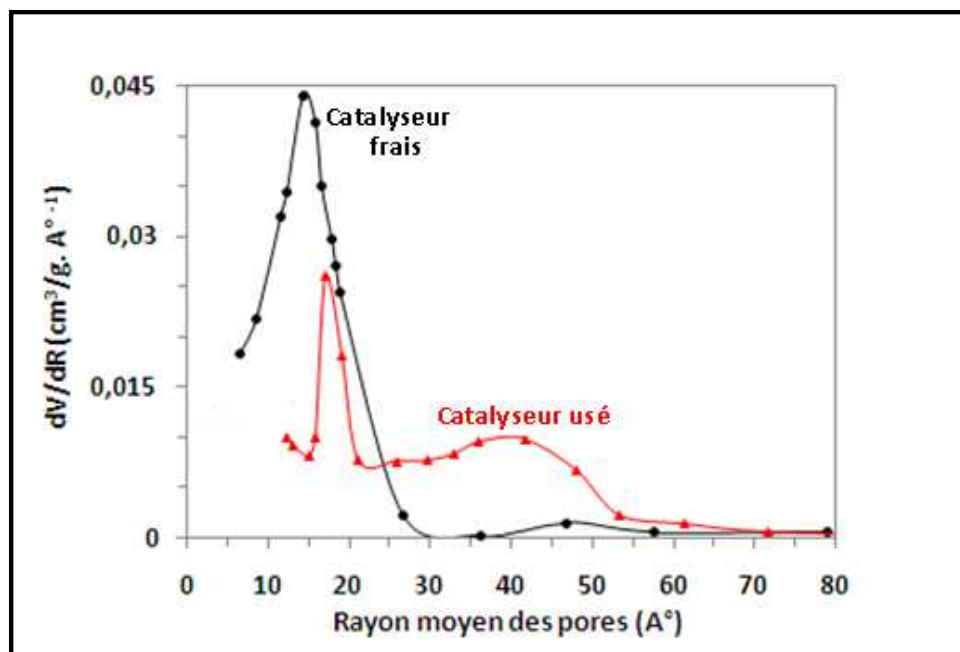


Figure IV.2.4.3 : Distribution en taille de pore de Fe-HMS frais et utilisé

Ces résultats montrent que la réaction d'oxydation du phénol affecte les propriétés de sorption de Fe-HMS et modifie la distribution de la taille des mésopores.

3. OPH du phénol sur les catalyseurs Fe-silicate mésoporeux

Le pH est l'un des facteurs décisifs des processus Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) et Fenton-like (pseudo-Fenton) ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) d'oxydation. Il affecte non seulement l'activité de l'oxydant, du substrat et des espèces métalliques présentes en solution mais aussi la décomposition du peroxyde d'hydrogène. Nous avons donc suivi l'activité de ces trois catalyseurs sans et avec ajustement du pH à la valeur de 3.4.

3.1. Activité des catalyseurs sans ajustement du pH

3.1.1. Cinétique de conversion du phénol

Les solides de cette série possèdent des propriétés acides différentes. Leur mise en contact avec le phénol fait varier le pH de la solution de 5.5 à 6.4, 5 et 2.85 respectivement pour les matériaux Fe-FSM-16, Fe-JLU-15 et Fe-SBA-15. Sur la figure IV.3.1.1.1 sont portées les

cinétiques de conversion du phénol et dans le tableau IV.3.1.1.1 le taux de fer solubilisé après 4 heures de réaction en présence de ces trois matériaux.

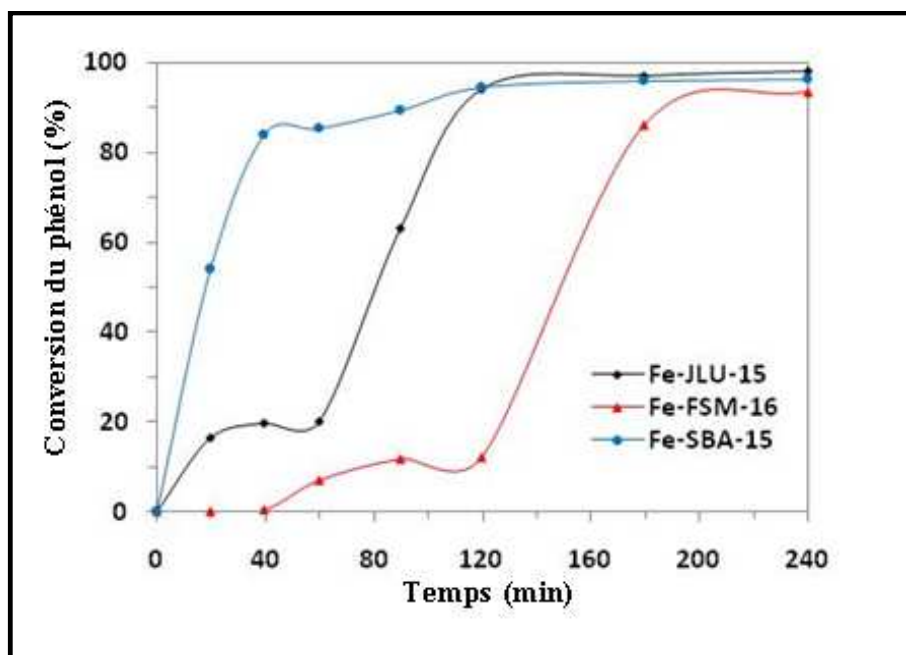


Figure IV.3.1.1.1 : Conversion du phénol sans ajustement du pH sur les catalyseurs Fe-silicate mésoporeux. Conditions opératoires: [PhOH] 2.10^{-3} M, PhOH:H₂O₂ 1:17, catalyseur 1g/L, 313K.

Tableau IV.3.1.1.1 : Taux de fer solubilisé en présence des matériaux Fe-silicate mésoporeux

Catalyseur	Fe-JLU-15	Fe-FSM-16	Fe-SBA-15
Fe dissout en solution (%)	2.18	4.67	19

Conditions opératoires: [PhOH] 2.10^{-3} M, catalyseur 1g/L, 313K, 4h.

La figure IV.3.1.1.1 montre que les matériaux de cette série présentent des cinétiques d'oxydation différentes. Cette différence peut être directement liée au taux et à la nature de fer présent dans chaque matériau d'une part et à sa stabilité d'autre part. Botas et al. [20] rapportent que l'activité catalytique exprimée en taux de COT (carbone organique total) et en taux de phénol oxydé est liée au type de support silicaté alors que la stabilité dépend principalement de la méthode de synthèse des catalyseurs.

La cinétique d'oxydation du phénol sur Fe-SBA-15 ne présente pas de période d'induction, ce qui peut être lié à l'acidité de ce matériau. L'acidité est également en rapport

avec le taux relativement élevé de fer dissout en solution (19%). En effet, Luo et al. [21] ont montré que la période d'induction s'écourte avec la diminution du pH.

La période d'induction ne dépasse pas 60 min en présence de Fe-JLU-15 alors qu'elle est prolongée à 120 min en présence de Fe-FSM-16. Sirotin et al. [22] ont observé le même comportement en oxydation du phénol pour les matériaux $\text{FeCl}_3/\text{MCM-41}$ et $\text{FeCl}_3/\text{NH}_2\text{-MCM-41}$. Ces auteurs expliquent la courte période d'induction sur $\text{FeCl}_3/\text{MCM-41}$ (moins de 20 min) par le fait que les espèces actives passent du solide en solution (80% de FeCl_3). La longue période d'induction (env. 120 min) en présence de $\text{FeCl}_3/\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ est attribuée à la forte liaison par coordination des groupements NH_2 ancrés en surface avec les espèces ferriques réduisant ainsi la solubilisation de ces dernières (65% de FeCl_3) [22].

Nos résultats sur les matériaux Fe-JLU-15 et Fe-FSM-16 sont en désaccord avec les conclusions de cette étude [22] quant à la relation entre le taux de fer repassé en solution et la durée de la période d'induction (Tableau IV.3.1.1.1). Dans la réaction d'oxydation du phénol, la question de l'apparition ou non de la période d'induction est souvent controversée dans la littérature. Certains auteurs [16, 23] ont noté l'apparition de cette période sans pour autant l'associer au transfert du fer du catalyseur en solution. Pour d'autres auteurs [24, 25] la période d'induction est le temps nécessaire pour l'activation en surface de la phase condensée. Carriazo et al. [26] associent cette période à l'adsorption du réactif sur la surface du catalyseur. Luo et al. [21] attribuent la période d'induction à deux phénomènes :

- Le premier est un processus d'activation des espèces de fer à la surface du catalyseur qui forment des complexes avec les réactifs (phénol et/ou H_2O_2) avant même que la réaction d'oxydation ne se produise.
- Le deuxième phénomène est directement lié au temps nécessaire pour la dissolution du fer dans le milieu réactionnel avant que sa contribution catalytique homogène ne prenne place. Selon ces auteurs, si le catalyseur est stable, c'est le premier phénomène qui peut être avancé.

3.1.2. Effet du rapport molaire $\text{PhOH}:\text{H}_2\text{O}_2$

3.1.2.1. Matériau Fe-SBA-15

Sur la figure IV. 3.1.2.1.1 sont portées les cinétiques de conversion du phénol sur Fe-SBA-15 pour des rapports molaires $\text{PhOH}:\text{H}_2\text{O}_2$ allant de 1:10 à 1:17. Le tableau IV.

3.1.2.1.1 regroupe le taux de fer repassé en solution au bout d'une heure de réaction en présence de Fe-SBA-15.

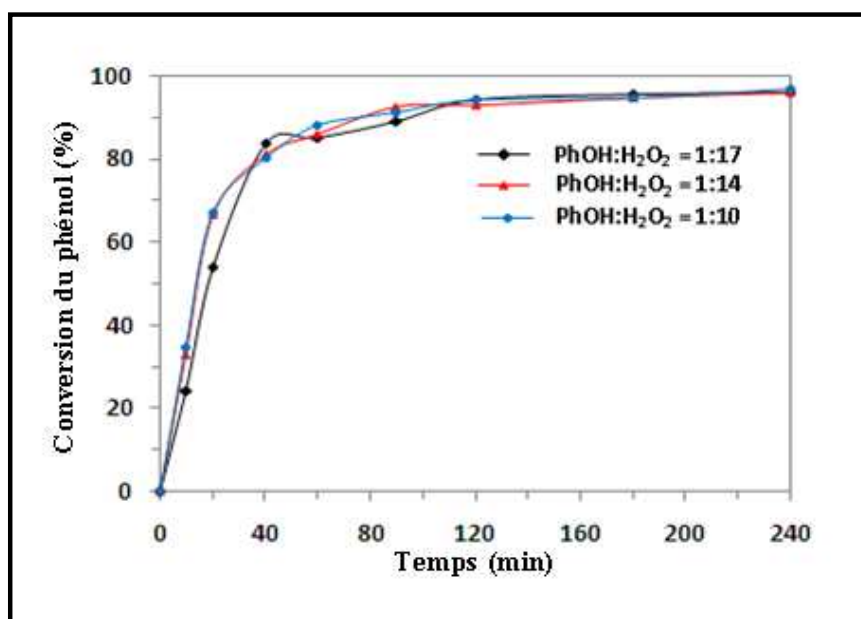


Figure IV. 3.1.2.1.1 : Effet du rapport $\text{H}_2\text{O}_2:\text{PhOH}$ sur la cinétique d'OPH du phénol sur Fe-SBA-15 sans ajustement du pH. Conditions opératoires: $[\text{PhOH}] 2.10^{-3}\text{M}$, catalyseur 1g/L , $\text{pH}_i 2.85$, 313K .

Tableau IV. 3.1.2.1.1 : Taux de fer solubilisé en 1 heure de réaction sur Fe-SBA-15

PhOH:H ₂ O ₂ mol/mol	1:10	1:14	1:17
Fe dissout en solution (%)	12.03	11.47	11.15

Conditions opératoires: $[\text{PhOH}] 2.10^{-3}\text{M}$, catalyseur: 1g/L , $\text{pH}_i 2.85$, 313K .

La variation du rapport molaire $\text{PhOH}:\text{H}_2\text{O}_2$ ne semble pas affecter le taux de conversion du phénol. Un palier à plus de 85% est atteint au bout d'une heure de réaction pour les trois rapports molaires $\text{PhOH}:\text{H}_2\text{O}_2$. Comme le montre le tableau IV.2.3.1, le taux du fer solubilisé au bout d'une heure de réaction est élevé et reste proche pour ces trois rapports. L'acidité de Fe-SBA-15 peut être liée à la dissolution du fer et son passage en solution. La contribution catalytique homogène de ce fer peut expliquer le palier obtenu à partir d'une heure de réaction quelque soit le rapport molaire $\text{PhOH}:\text{H}_2\text{O}_2$ considéré.

3.1.2.2. Matériau Fe-FSM-16

Sur la figure IV. 3.1.2.2.1 sont portées les cinétiques de conversion du phénol sur Fe-FSM-16 pour des rapports molaires $\text{PhOH:H}_2\text{O}_2$ allant de 1:14 et 1:17. Dans le cas du rapport molaire $\text{PhOH:H}_2\text{O}_2=1:10$, Fe-FSM-16 n'a montré aucune activité en oxydation du phénol.

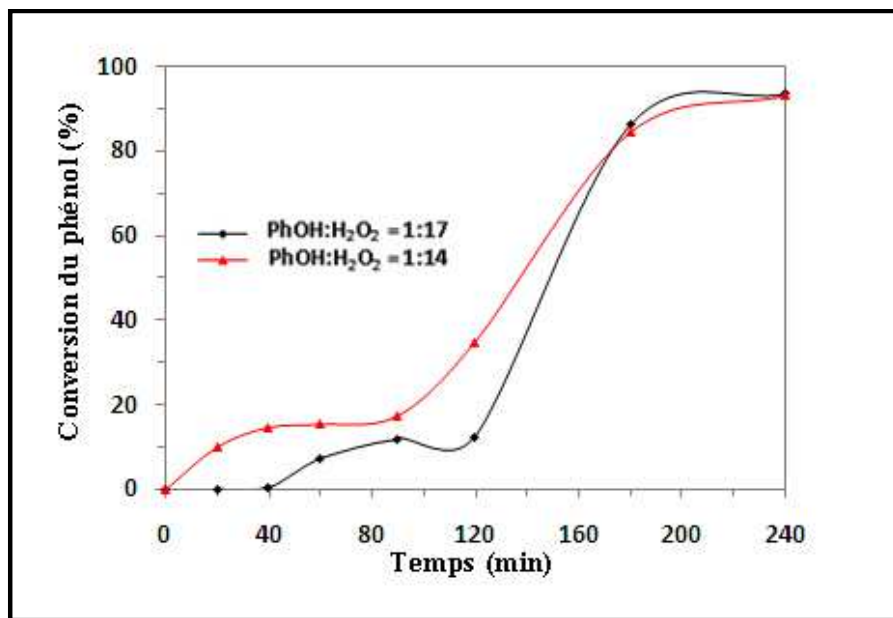


Figure IV. 3.1.2.2.1 : Effet du rapport $\text{PhOH:H}_2\text{O}_2$ sur la cinétique d'OPH du phénol sur Fe-FSM-16 sans ajustement du pH. Conditions opératoires: $[\text{PhOH}] 2.10^{-3}\text{M}$, catalyseur 1g/L, pH_i 6.4, 313K.

Sur cette figure, nous notons en présence de Fe-FSM-16 une période d'induction de 1.5h pour le rapport molaire $\text{PhOH:H}_2\text{O}_2$ 1:17 et de 2 heures pour le rapport molaire 1:14. Un palier à 85% de conversion du phénol est obtenu après 3h de réaction pour les deux rapports molaires $\text{PhOH:H}_2\text{O}_2$ 1:17et 1:14.

3.1.2.3. Matériau Fe-JLU-15

Sur la figure IV. 3.1.2.3.1 sont portées les cinétiques de conversion du phénol sur Fe-JLU-15 pour des rapports molaires $\text{PhOH:H}_2\text{O}_2$ allant de 1:10 à 1:17.

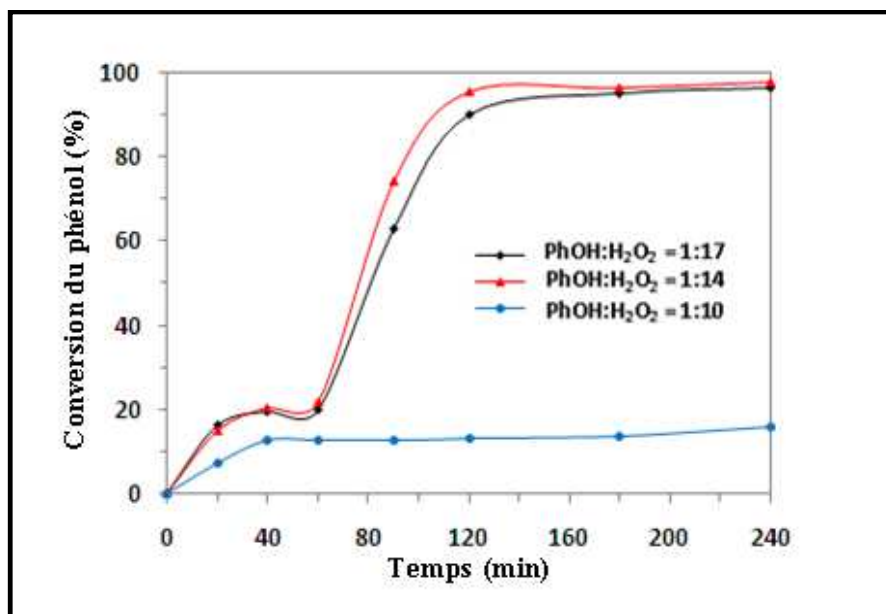


Figure IV. 3.1.2.3.1 : Effet du rapport $\text{PhOH:H}_2\text{O}_2$ sur la cinétique d'OPH du phénol sur Fe-JLU-15 sans ajustement du pH. Conditions opératoires: $[\text{PhOH}] 2.10^{-3}\text{M}$, catalyseur 1g/L, pH_i 5, 313K.

Ces résultats montrent qu'en dessous du rapport stœchiométrique nécessaire pour une minéralisation totale du phénol en CO_2 et H_2O soit 14 moles de H_2O_2 par mole de phénol, la conversion du phénol est faible. En effet pour le rapport $\text{PhOH:H}_2\text{O}_2 = 1:10$, le taux de conversion du phénol n'atteint pas 17% après 4h de réaction en présence de Fe-JLU-15.

Une période d'induction de 1h est obtenue pour les deux rapports molaires $\text{PhOH:H}_2\text{O}_2$ 1:17 et 1:14. A la fin de la période d'induction, le taux de conversion du phénol augmente rapidement pour atteindre un palier de plus de 90% à partir de 2 heures de réaction pour les deux rapports molaires $\text{PhOH:H}_2\text{O}_2$ 1:17 et 1:14 en présence de Fe-JLU-15.

3.2. Activité des catalyseurs avec ajustement du pH

3.2.1. Evolution du pH

Sur la figure IV.3.2.1.1 est représentée la variation du pH au cours du temps pour les catalyseurs Fe-silicate mésoporeux. Les pH des solutions ont été ajustés à la valeur de 3.4 en présence des matériaux Fe-JLU-15 et Fe-FSM-16. Dans le cas du matériau Fe-SBA-15 et du fait de son acidité, le pH de la solution est maintenu à sa valeur initiale de 2.85.

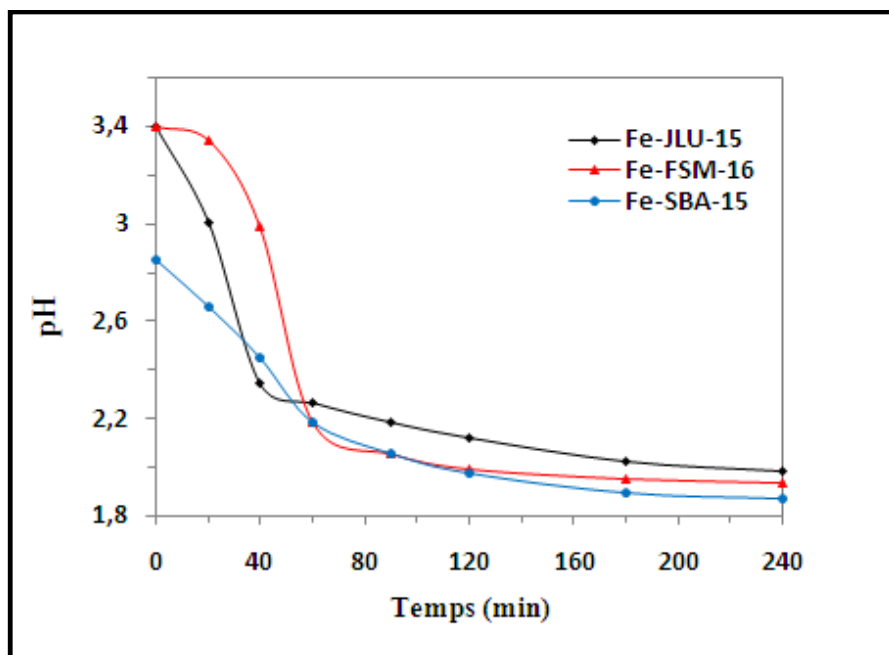


Figure IV.3.2.1.1 : Variation du pH au cours du temps des catalyseurs Fe-silicate mésoporeux. Conditions opératoires: [PhOH] 2.10^{-3} M, PhOH:H₂O₂ 1:17, catalyseur 1g/L, 313K.

Une diminution prononcée du pH est obtenue pour l'ensemble de ces catalyseurs dès l'addition du peroxyde d'hydrogène. Un palier est obtenu après une heure de réaction pour les trois catalyseurs.

Durant le processus d'oxydation, le phénol est initialement dégradé en produits intermédiaires puis ces derniers sont à leur tour dégradés en acides organiques de faibles masses moléculaires (acides carboxyliques). Certains de ces acides de courtes chaînes sont stables et demeurent très réfractaires à la minéralisation en CO₂ et H₂O [27] ce qui expliquerait probablement le palier obtenu sur la courbe de pH. En effet, Buxton et al [28] ont montré dans une étude portant sur le calcul des constantes cinétiques des composés organiques en milieux aqueux que les radicaux hydroxyles ont une faible réactivité vis-à-vis des composés aliphatiques tels que les acides carboxyliques.

3.2.2. Cinétique de conversion du phénol

L'effet de l'ajustement du pH à la valeur de 3.4 sur la cinétique de conversion du phénol en présence des matériaux Fe-JLU-15 et Fe-FSM-16 est représenté sur les figures IV.3.2.2.1a et IV.3.2.2.1b respectivement. Dans le cas du matériau Fe-SBA-15, le pH de la solution initiale est à 2.85 et donc en dessous de 3.4.

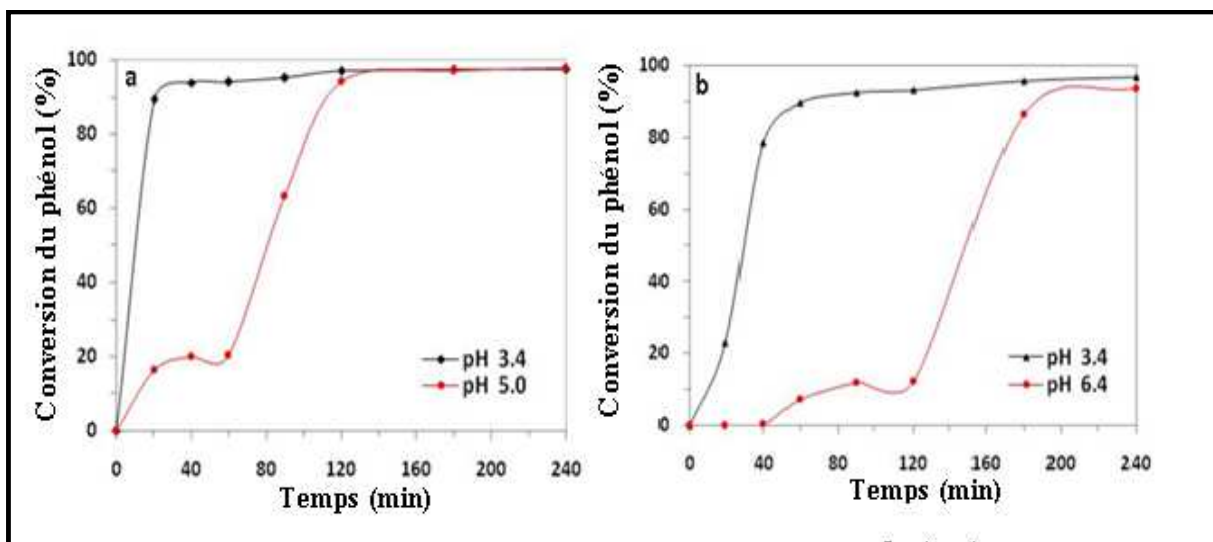


Figure IV.3.2.2.1 : Conversion du phénol avant et après ajustement du pH sur Fe-JLU-15 (a) et Fe-FSM-16 (b). Conditions opératoires : $[\text{PhOH}] 2.10^{-3}\text{M}$, $\text{PhOH}:\text{H}_2\text{O}_2$ 1:17, catalyseur 1g/L, 313K.

Ces résultats montrent une augmentation rapide de la conversion du phénol après ajustement du pH de la solution à 3.4 en présence des deux catalyseurs. Un taux de 90% est atteint après 20 min de réaction en présence de Fe-JLU-15 (Figure IV.3.2.2.1a) et après 60 min en présence de Fe-FSM-16 (Figure IV.3.2.2.1b). Cependant l'augmentation de l'acidité du mélange réactionnel peut être accompagnée d'une solubilisation partielle du fer. Sur la figure IV.3.2.2.2 sont portés le taux de fer dissout en solution après ajustement du pH à la valeur de 3.4 après 4h de réaction en présence des matériaux Fe-JLU-15 et Fe-FSM-16.

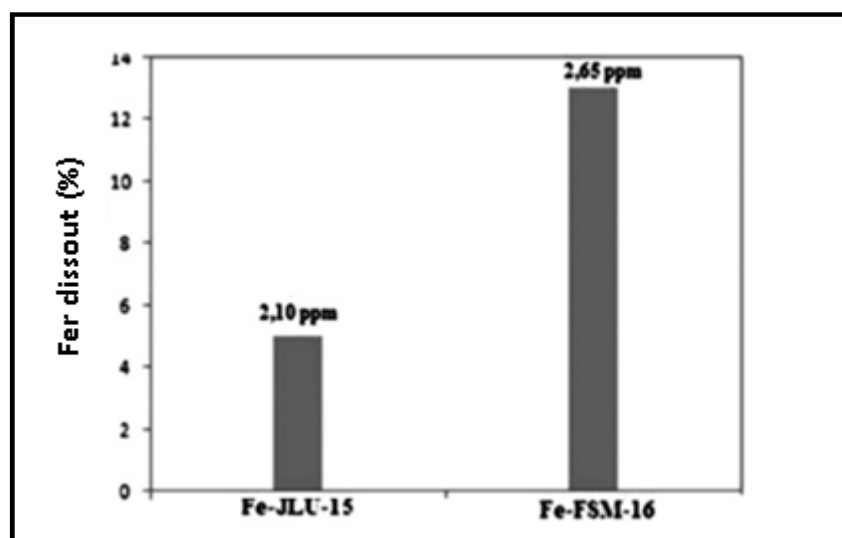


Figure 3.2.2.2 : Taux de fer repassé en solution après ajustement du pH à 3.4 sur Fe-JLU-15 et Fe-FSM-16. Conditions opératoires: $[\text{PhOH}] 2.10^{-3}\text{M}$, $\text{PhOH}:\text{H}_2\text{O}_2$ 1:17, catalyseur 1g/L, 313K, 4h.

Le taux relargage du fer en solution après ajustement du pH est respectivement de 5 et 13% pour les matériaux Fe-JLU-15 et Fe-FSM-16. Le matériau Fe-JLU-15 est plus stable que Fe-FSM-16.

Sur la figure IV.3.2.2.3 sont comparées les cinétiques d'oxydation du phénol sur les catalyseurs Fe-silicate mésoporeux. L'activité catalytique de Fe-SBA-15 sera comparée à celles de Fe-FSM-16 et Fe-JLU-15 après ajustement du pH de la solution de ces derniers.

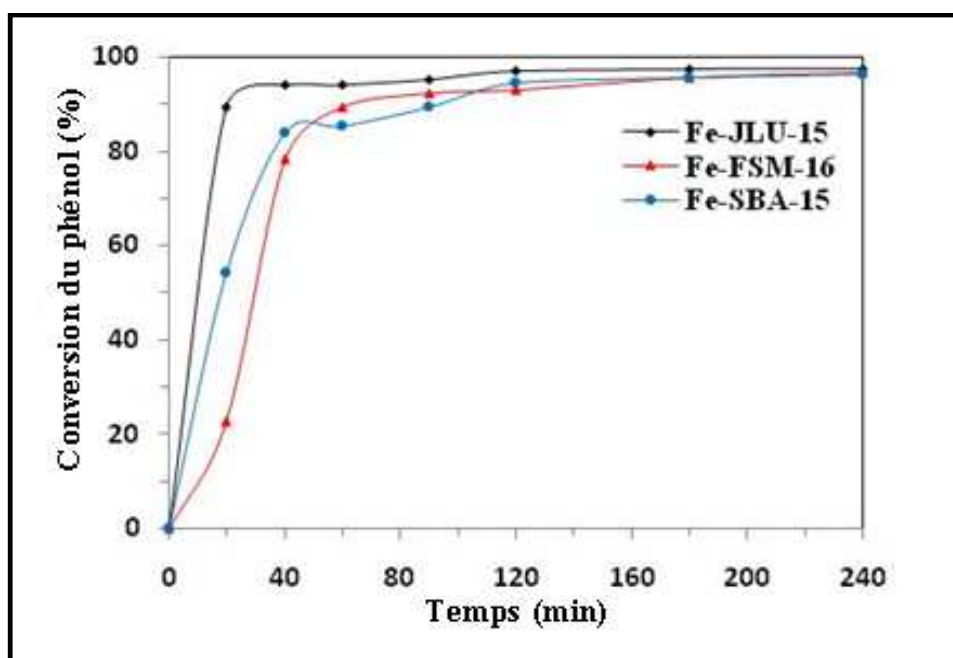


Figure 3.2.2.3 : Conversion du phénol sur les catalyseurs Fe-silicate mésoporeux avec ajustement du pH à 3.4 pour Fe-JLU-15 et Fe-FSM-16 ([PhOH] 2.10^{-3} M, PhOH:H₂O₂ 1:17, catalyseur 1g/L, 313K).

Le matériau Fe-SBA-15 est actif en OPH du phénol. Le pH de 2.85 n'a pas été ajusté et après 4h de réaction, 19% du fer contenue initialement dans Fe-SBA-15 se solubilise et repasse en solution. De ce fait, la contribution catalytique homogène de ce fer ne peut pas être ignorée. Gabelica et al. [29] rapportent que l'activité en oxydation du phénol sur Fe₂O₃/SBA-15 est proportionnelle à la vitesse de lixiviation des espèces ferriques et obtiennent une conversion totale du phénol en 1heure de réaction et un taux de minéralisation de 45% après 4h. Ces auteurs observent une solubilisation continue du fer.

L'acidité du matériau Fe-SBA-15 est probablement liée aux conditions de synthèse. Dans ce travail, les solutions de précurseur inorganique (TEOS) et celle de sel de fer(III) sont mélangées à une solution contenant un excès de HCl 2M. Il est connu que les ions métalliques se trouvent à l'état isolé en milieu acide et précipitent sous forme d'hydroxydes en milieu basique. De ce fait et pour une meilleure dispersion des espèces métalliques, les matériaux type SBA-15 sont préparés en milieu fortement acide. Paradoxalement, il est difficile d'introduire ces espèces directement dans la charpente silicique de la SBA-15 en raison de la dissociation facile de la liaison métal-O-Si dans les conditions hydrothermales fortement acides.

L'incorporation du fer dans les matériaux mésoporeux type SBA-15 a été rapportée par Martinez et al. [30]. L'évolution structurale et texturale du matériau Fe-SBA-15 a été étudiée en fonction des conditions de synthèse comme la méthode d'introduction du fer (synthèse directe ou post-synthèse), la source du fer, la méthode d'élimination de l'agent structurant et la température de synthèse. Les différentes techniques spectroscopiques utilisées ont montré que les espèces de fer se substituent partiellement ou se greffent à la surface du matériau. La présence de clusters d'oxydes de fer « extra-réseau » a également été montrée. Li et al. [31] ont incorporé du fer dans la SBA-15 par synthèse hydrothermale en milieu moyennement acide et ont trouvé que la nature des espèces Fe formées dépend sensiblement du pH de synthèse. Les ions de fer isolés sont formés seulement à pH inférieur à 2.

Les résultats de l'activité de Fe-SBA-15 en oxydation du phénol sont très différents et restent étroitement liés à la méthode de synthèse utilisée. Généralement, les méthodes post-synthèse telles que l'imprégnation [32] ou le greffage [33] génèrent souvent des espèces Fe en surface alors que la méthode directe telle que la synthèse hydrothermale permet d'obtenir des espèces de fer isolées à l'intérieur de la charpente silicatée. Ces études ont montré que la forme dans laquelle se trouve le fer en surface ou dans le support affecte son efficacité. L'activité de ces matériaux sera donc fortement influencée par le degré de dispersion et l'accessibilité du fer présent en surface ou dans la charpente silicatée. Phuong et al. [34] notent que Fe-SBA-15 dans lequel le fer est en coordination tétraédrique dans la charpente cristalline est moins actif en oxydation du phénol que Fe/SBA-15 préparé post-synthèse par implantation atomique et dans lequel le fer est hautement dispersé.

3.2.3. Cinétique de décomposition de H_2O_2

Sur la figure IV.3.2.3.1 sont portées les cinétiques de décomposition de H_2O_2 pour les matériaux Fe-silicate mésoporeux pour le rapport molaire $PhOH:H_2O_2$ 1:17. Le pH des solutions est maintenu à sa valeur initiale 2.85 en présence de Fe-SBA-15 et ajusté à 3.4 en présence des matériaux Fe-JLU-15 et Fe-FSM-16.

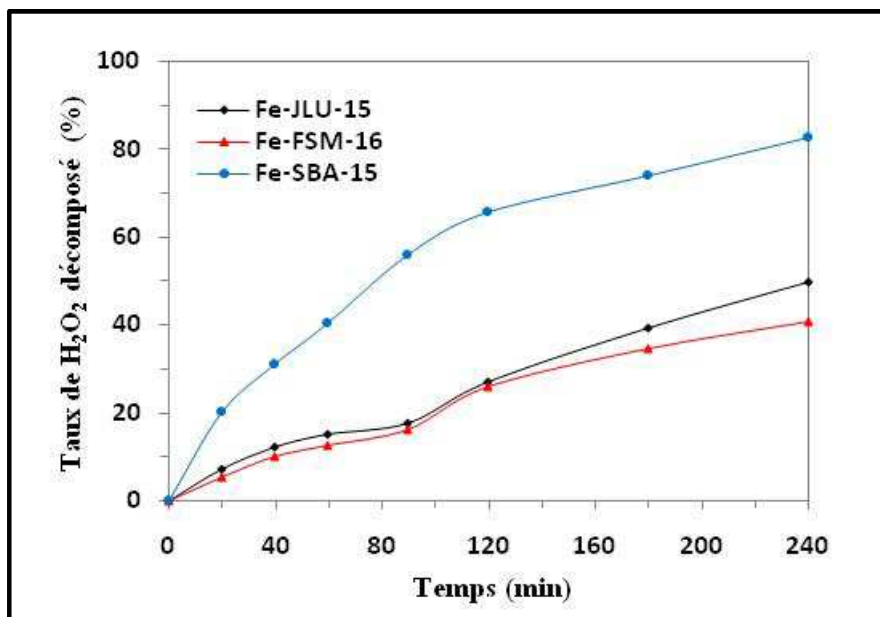


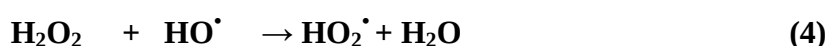
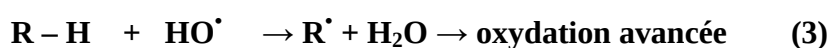
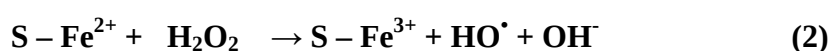
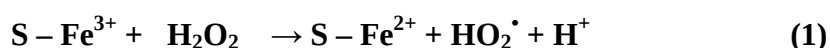
Figure IV.3.2.3.1 : Cinétique de décomposition de H_2O_2 sur les matériaux Fe-silicate mésoporeux. Conditions opératoires: $[PhOH]$ $2.10^{-3}M$, $PhOH:H_2O_2$ 1:17, catalyseur 1g/L, pH 3.4, 313K.

La cinétique de décomposition du peroxyde d'hydrogène pour cette série de catalyseurs montre une consommation plus rapide de H_2O_2 en présence de Fe-SBA-15. En effet, la solubilisation du fer accélère la décomposition du peroxyde d'hydrogène et donc la conversion du phénol. Une consommation beaucoup moins rapide avec une période d'induction est enregistrée pour les matériaux Fe-JLU-15 et Fe-FSM-16 à pH 3.4 sachant que sans ajustement de pH, le taux de H_2O_2 n'accède pas 11% après 4 heures de réaction en présence de ces deux catalyseurs.

La décomposition du peroxyde d'hydrogène peut se faire selon un mécanisme radicalaire ou non radicalaire. L'addition dans le milieu réactionnel de piègeurs de radicaux tels que le phénol, l'acide ascorbique ou l'hydroquinone est rapportée dans la bibliographie comme une méthode de détermination du type de mécanisme de la décomposition de H_2O_2 [35–37]. Castro et al [38] ont suivi la cinétique de décomposition de H_2O_2 dans l'eau en présence et en absence du phénol. Ils constatent que la présence du phénol ralentit ou même

inhibe la décomposition du peroxyde d'hydrogène et suggèrent de ce fait un mécanisme radicalaire. Dans ce cas, le composé organique rentre en compétition dans le processus réactionnel en réagissant avec les radicaux intermédiaires $\text{HO}^\bullet$ et $\text{HOO}^\bullet$ formés lors de la décomposition radicalaire de H_2O_2 [37].

Les radicaux hydroxyles produits par la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène sont à l'origine de la dégradation et la minéralisation des composés organiques selon le mécanisme suivant [39] :



S représente la surface du catalyseur et R-H la molécule organique (phénol). Alors que les deux premières équations sont à l'origine de la production continue des radicaux actifs, les équations 3 et 4 concernent la dégénérescence de ces radicaux. Généralement, les radicaux $\text{HO}_2^\bullet$ ne jouent pas un rôle important dans le processus de la minéralisation et leur activité est plus faible que celle des radicaux hydroxyles $\text{HO}^\bullet$ [39].

Dans la série des matériaux Fe-silicate mésoporeux, si les trois catalyseurs sont actifs, Fe-JLU-15 est le plus stable dans les conditions opératoires fixées. C'est pourquoi dans ce qui suit, nous résumons les résultats de son activité après ajustement du pH.

3.2.4. Evolution du pH et des taux de conversion du phénol et de H_2O_2 sur Fe-JLU-15

La figure IV.3.2.4.1 représente la variation du pH au cours du temps ainsi que les cinétiques d'oxydation du phénol et de décomposition de H_2O_2 en présence de Fe-JLU-15 dans les conditions opératoires optimales.

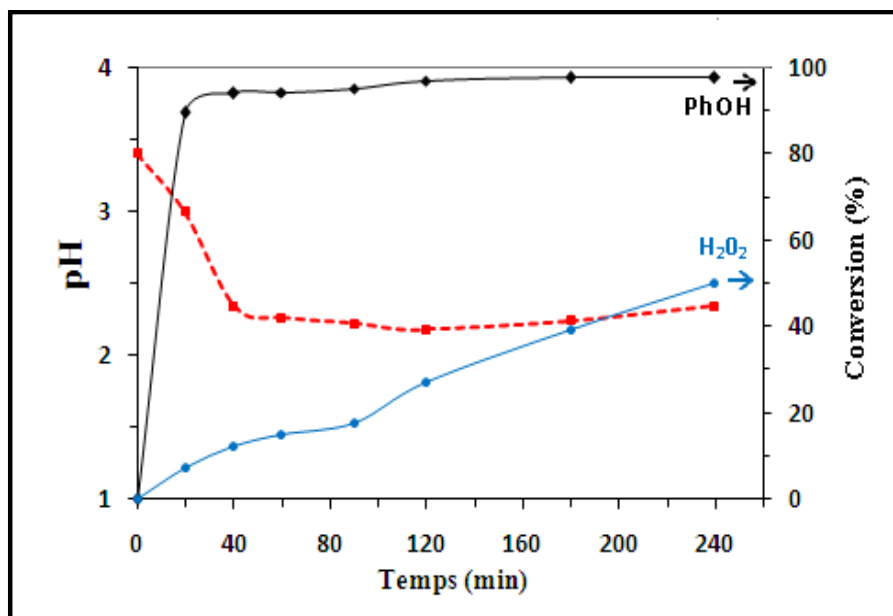


Figure IV.3.2.4.1: Conversion du phénol (■), consommation de H₂O₂ (●) et variation du pH (----) sur Fe-JLU-15 ([PhOH] 2.10⁻³M, PhOH:H₂O₂ 1:17, catalyseur 1g/L, pH 3.4, 313K).

La cinétique de décomposition du peroxyde d'hydrogène présente une période d'induction pouvant probablement être liée avec l'adsorption de H₂O₂ à la surface du catalyseur. Après 4h de réaction, seul 50% de H₂O₂ est décomposé.

Après 20 min de réaction, l'augmentation rapide du taux de conversion du phénol est accompagnée d'une diminution significative du pH. La diminution du pH peut être attribuée à la formation de produits intermédiaires acides. Un palier est obtenu à partir de 40 min de réaction sur les courbes de pH et de la conversion du phénol. Nous avons vérifié par HPLC que le phénol restant et les sous produits formés tels que le catéchol et l'hydroquinone après 4h de réaction sont présents en faible quantité (Figure IV.3.2.4.2). Cependant, certains acides carboxyliques aliphatiques comme l'acide maléique ($t_R=2.89$ min) et malonique ($t_R=3.87$ min) sont présents dans la solution ce qui expliquerait le palier sur la courbe de pH.

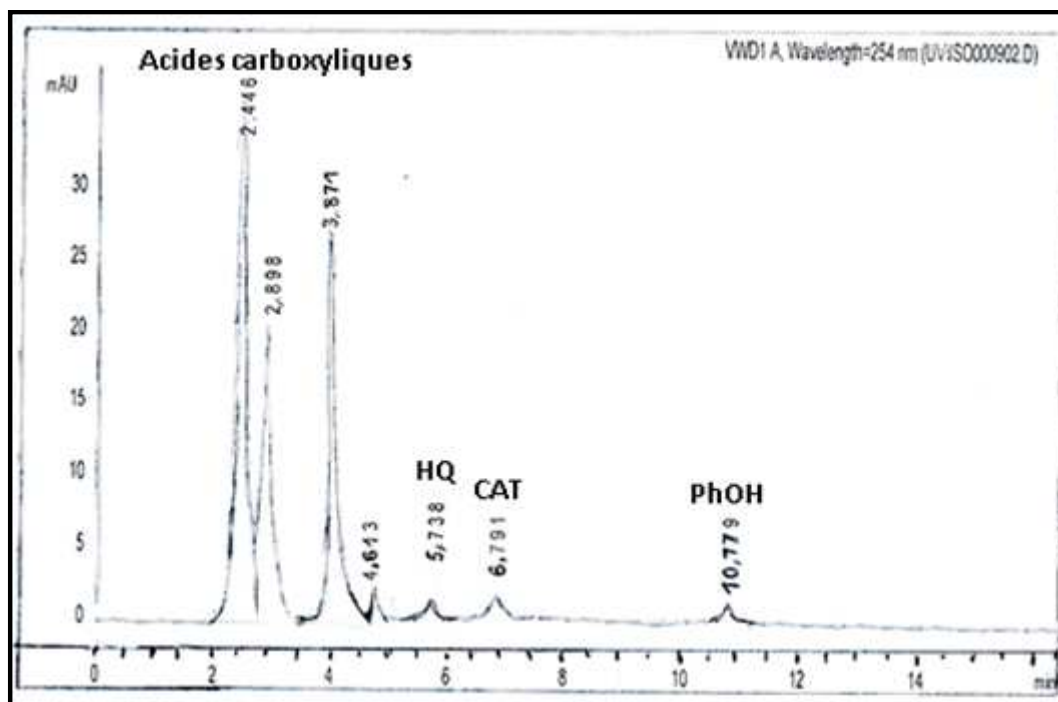


Figure IV. IV.3.2.4.2 : Chromatogramme de l'OPH du phénol sur Fe-JLU-15 en fin de réaction ([PhOH] 2.10^{-3} M, PhOH:H₂O₂ 1:17, catalyseur 1g/L, pH 3.4, 313K, 4h).

3.3. Stabilité des catalyseurs Fe-silicate mésoporeux

L'acidité induite par la formation d'acides carboxyliques lors de l'oxydation des composés organiques favorise le passage des espèces métalliques en solution. Si le fer pose de façon générale un problème de solubilisation en catalyse hétérogène, il a été néanmoins fortement mis en évidence que les ions Fe(III) qui passent de la surface du catalyseur vers le milieu réactionnel possèdent une activité remarquable dans l'oxydation des substrats organiques [17, 40]. Cependant il n'existe toujours pas de concept reliant la contribution des différentes formes de fer à l'activité totale.

Sur le tableau IV.3.3.1 sont portés les taux de fer solubilisé après 4 heures de réaction dans les conditions opératoires optimales en présence des matériaux Fe-silicate mésoporeux. Le pH des solutions est maintenue à sa valeur initiale de 2.85 en présence de Fe-SBA-15 et ajusté à la valeur 3.4 en présence des matériaux Fe-JLU-15 et Fe-FSM-16.

Tableau IV.3.3.1 : Taux de fer solubilisé en fin de réaction sur les matériaux Fe-silicate mésoporeux

Catalyseur	Fe-JLU-15	Fe-FSM-16	Fe-SBA-15
Teneur en Fe dans le catalyseur (%)	4.02	2.03	3.11
Fe dissout en solution (%)	5	13	19

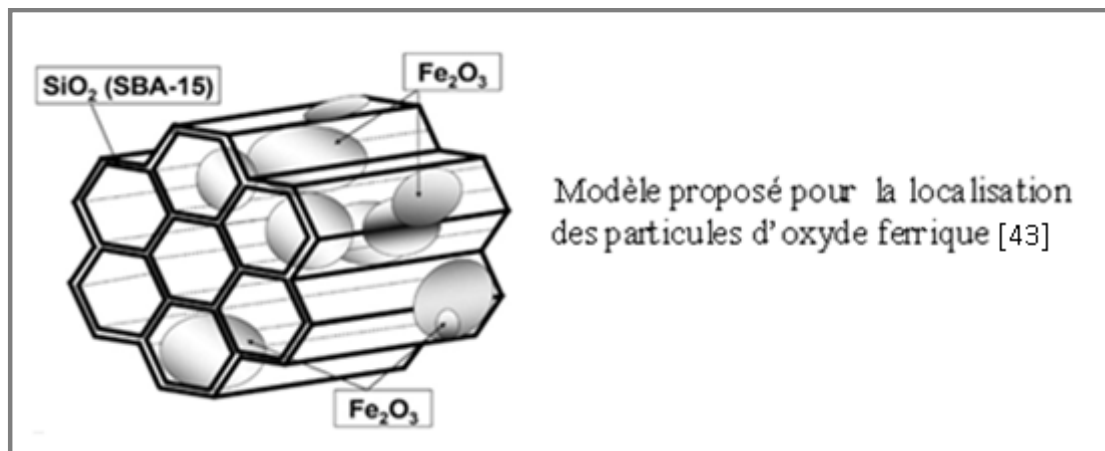
Conditions opératoires: $[\text{PhOH}]$ 2.10^{-3}M , $\text{PhOH:H}_2\text{O}_2$ 1:17, catalyseur 1g/L, pH 3.4, 313K, 4h.

Nous avons déjà relié dans cette étude l'activité de Fe-SBA-15 en oxydation du phénol à la contribution homogène du fer repassé en solution et présent avec un taux de 11.15% à partir de 1h de réaction.

En effet l'ensemble des travaux en oxydation du phénol sur des silices mésoporeuses type SBA-15 incorporées au fer font état d'une bonne activité mais posent souvent un problème de stabilité en milieu aqueux. Calleja et al. [41] ont comparé en oxydation du phénol l'activité et la stabilité de l'oxyde de fer cristallin supporté sur la SBA-15 avec Fe-SBA-15. Les deux catalyseurs présentent une conversion quasi-totale du phénol en 90 min à 100°C et en présence de H_2O_2 combiné à l'oxygène de l'air. Le matériau Fe-SBA-15 est beaucoup moins stable que Fe/SBA-15 avec un taux de fer de 75% qui repasse en solution. La stabilité de ces solides est liée selon ces auteurs à l'environnement localisant les espèces de fer. Selon les données spectroscopiques, le fer du matériau Fe-SBA-15 se trouve principalement sous forme d'espèces ioniques dispersées dans la matrice silicatée.

La stabilité de ces matériaux dépend directement de leur méthode de synthèse. Diverses études [20, 29] ont montré que les solides préparés par synthèse directe (co-condensation) sont plus stables que ceux préparés par imprégnation. Xiang et al. [42] ont rapporté que $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ préparé par imprégnation est moins stable que celui préparé par co-condensation et présentant plus de sites actifs pour l'oxydation du phénol. Cette instabilité est liée selon ces auteurs aux faibles interactions entre les nanoparticules Fe_2O_3 (oxyde faiblement acide) et le volume poreux interne faiblement acide de la silice mésoporeuse. Melero et al. [43], ont tenté de réduire la dissolution des espèces ferriques en incorporant dans la SBA-15 des oxydes mixtes Fe_2O_3 et CuO . L'introduction du cuivre augmente l'abattement du COT et empêche la solubilisation des espèces ferriques. Dans une autre étude ces auteurs [40] ont montré que les particules d'oxyde ferrique peuvent être localisées dans

les canaux et/ou à la surface externe de la SBA-15 (schéma ci-dessous) et que ces particules en surface peuvent repasser en solution aux faibles valeurs de pH.



Dans ce travail, si les cinétiques d'oxydation du phénol montrent une bonne activité en présence de Fe-SBA-15, ce matériau est le moins stable de la série des matériaux Fe-silicate mésoporeux étudiée. C'est pourquoi, Fe-SBA-15 ne sera pas testé dans l'étude de recyclage qui suit.

3.3.1. Stabilité catalytique des matériaux Fe-JLU-15 et Fe-FSM-16

Dans le tableau IV.3.3.1.1 sont portés pour les matériaux Fe-JLU-15 et Fe-FSM-16, les résultats de la conversion du phénol et de la décomposition de H_2O_2 obtenus respectivement à la fin du premier et du second cycle de traitement. A la fin du premier cycle de traitement, le catalyseur est séparé par centrifugation, lavé plusieurs fois à l'eau chaude puis séché à $150^\circ C$ sous air pendant 4h. Ce dernier, désigné par catalyseur usé est remis dans le réacteur pour subir un deuxième cycle de traitement de 4h.

Tableau IV.3.3.1.1 : Activité et stabilité des catalyseurs Fe-JLU-15 et Fe-FSM-16.

Catalyseur	Fe-JLU-15		Fe-FSM-16	
	Frais	Usé	Frais	Usé
Cycle de réaction	1 ^{er}	2 ^{ème}	1 ^{er}	2 ^{ème}
PhOH converti (%)	97.60	94.68	96.55	89.23
H ₂ O ₂ décomposé (%)	49.85	37.35	39.40	29.57
Fe dissout (ppm)	2.10	1.64	2.65	1.80
Fe (%)	5	9.3	13	21.9

Conditions opératoires : [PhOH] 2.10^{-3} M, PhOH:H₂O₂ 1:17, catalyseur 1g/L, pH 3.4, 313K, 4h.

Le taux de relargage de fer en solution est calculé par rapport au taux de fer présent initialement dans le solide. Les taux de conversion du phénol obtenus au cours du deuxième cycle montrent que ces deux catalyseurs préservent leur activité catalytique. Cependant, le taux de fer dissout en solution est plus élevé en présence de Fe-FSM-16 pour les deux cycles de traitement. C'est pourquoi, nous avons sélectionné pour la suite de l'étude du recyclage le matériau Fe-JLU-15 du fait de sa stabilité dans le milieu réactionnel par rapport au matériau Fe-FSM-16.

3.3.2 Recyclage du matériau Fe-JLU-15

Sur la figure IV.3.3.2.1 est représentée la cinétique d'oxydation du phénol dans les conditions opératoires optimales sur Fe-JLU-15 durant le premier et le deuxième cycle de réaction.

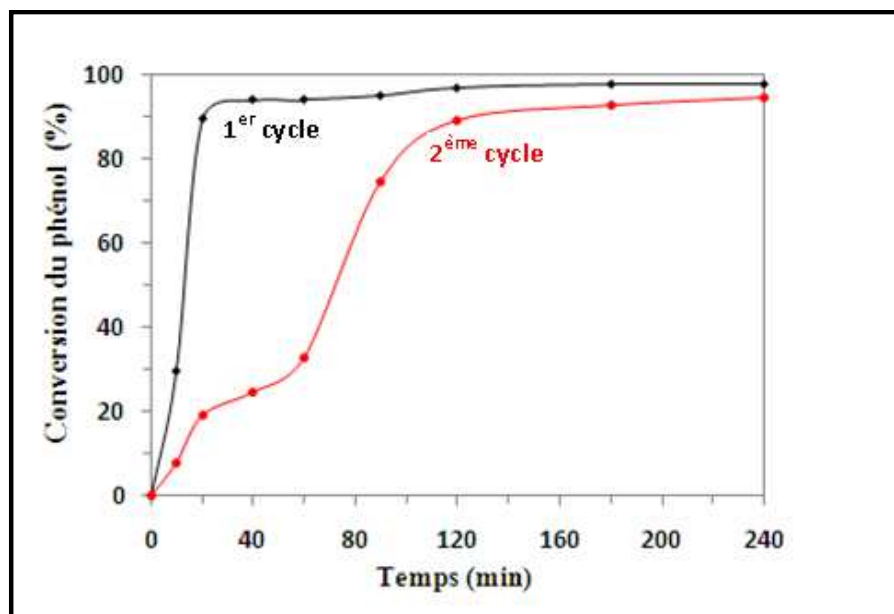


Figure IV.3.3.2.1 : Cinétique du recyclage de Fe-JLU-15 en OPH du phénol.
Conditions opératoires : $[\text{PhOH}] 2.10^{-3}\text{M}$, $\text{PhOH}:\text{H}_2\text{O}_2$ 1:17, catalyseur 1g/L, pH 3.4, 313K.

La cinétique d'oxydation du matériau au cours du 2^{ème} cycle présente une courte période d'induction après ajustement du pH à 3.4. Selon Luo et al. [21], la période d'induction dépend de la méthode de régénération du catalyseur. Toutefois si cette période d'induction a fait l'objet de plusieurs études, aucun mécanisme n'a été proposé dans la littérature pour l'expliquer compte tenu de la complexité des phénomènes impliqués dans la phase condensée [6].

3.3.3. Caractérisation du matériau Fe-JLU-15 usé

Afin d'expliquer les propriétés catalytiques du matériau recyclé, nous avons caractérisé ce dernier par spectroscopie UV-visible à réflexion diffuse et par microscopie électronique à balayage couplée à une analyse dispersive en énergie (EDS).

Sur la figure IV.3.3.3.1 sont portés les spectres UV-visible à réflexion diffuse du matériau Fe-JLU-15 frais et usé. La spectroscopie UV-visible à réflexion diffuse permet de donner des informations sur les changements dans l'environnement des ions métalliques dans le support.

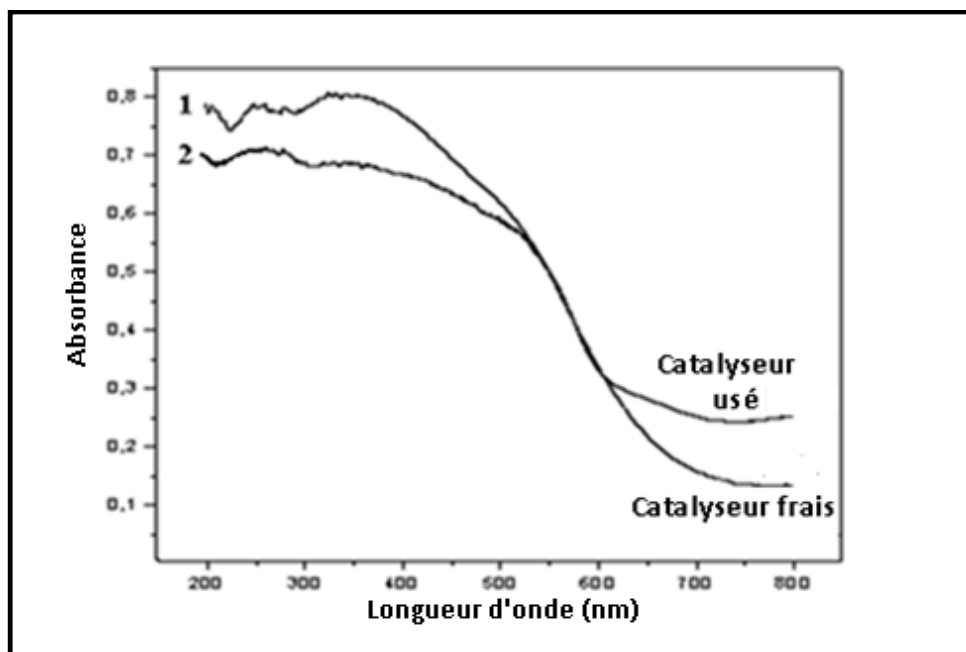


Figure IV.3.3.3.1 : Spectre UV-visible du matériau Fe-JLU-15 frais (1) et utilisé (2)

Nous observons pour le catalyseur utilisé que la bande entre 200 et 300 nm est maintenue. Cette bande est attribuée à des espèces ioniques isolées de fer en coordination tétraédrique. Sa présence peut expliquer l'activité du catalyseur utilisé en oxydation du phénol au cours du deuxième cycle de réaction. Wu et al. [44] ont rapportés que les espèces Fe en coordination tétraédrique dans la charpente de la MCM-41 sont plus efficaces que les autres types d'espèces actives Fe et perdent difficilement leur activité.

Toutefois, nous notons pour le matériau utilisé un élargissement de la bande à 350 nm par rapport au matériau frais. Cet élargissement laisse supposer un changement de l'état des espèces Fe dans le matériau après le premier cycle de réaction avec une tendance à former des agrégats d'oxyde ferrique.

Les figures IV.3.3.3.2 et IV.3.3.3.3 représentent les images MEB et les spectres EDS de Fe-JLU-15 frais et utilisé respectivement.

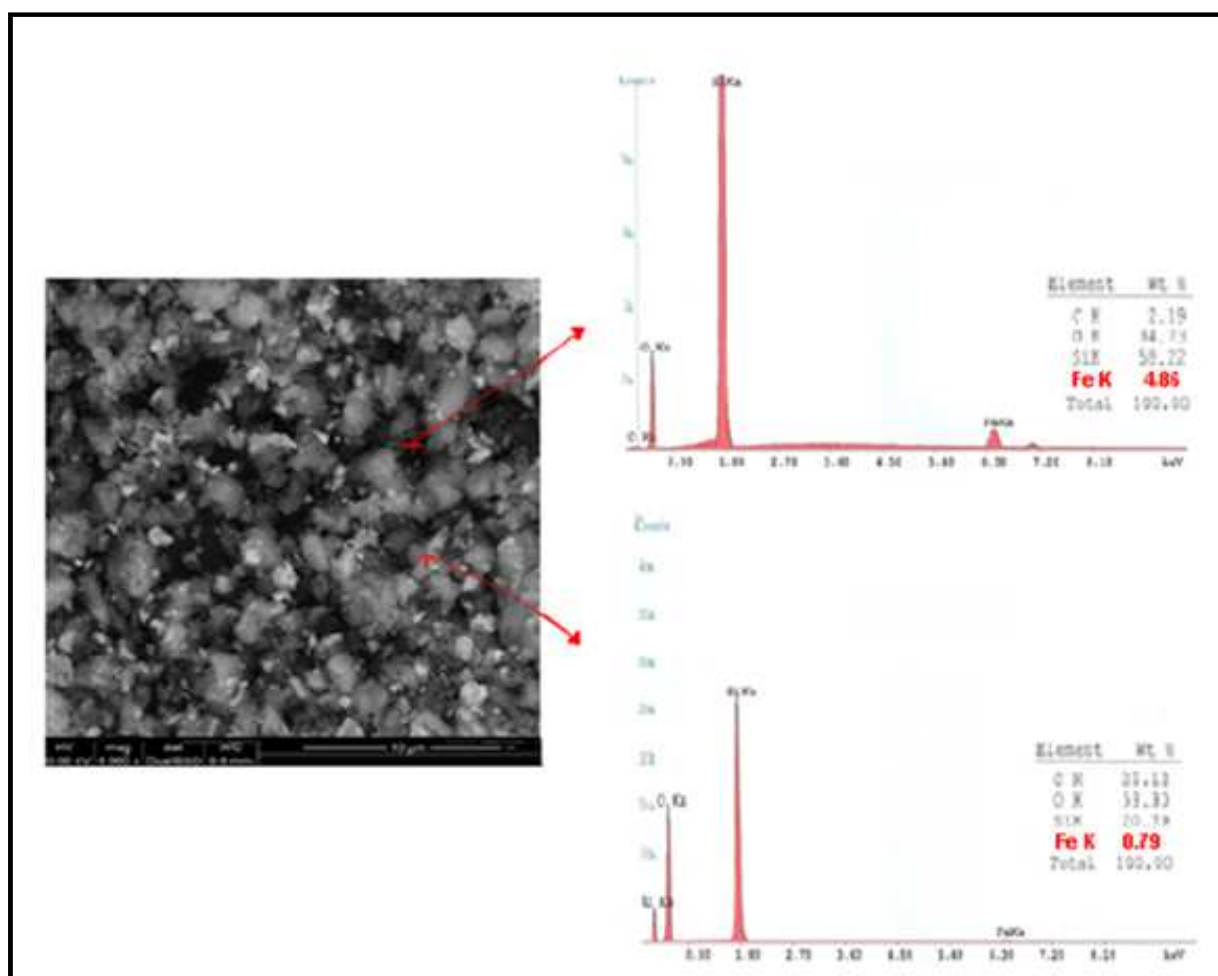


Figure IV.3.3.3.2 : Spectres EDS et image MEB de Fe-JLU-15 frais

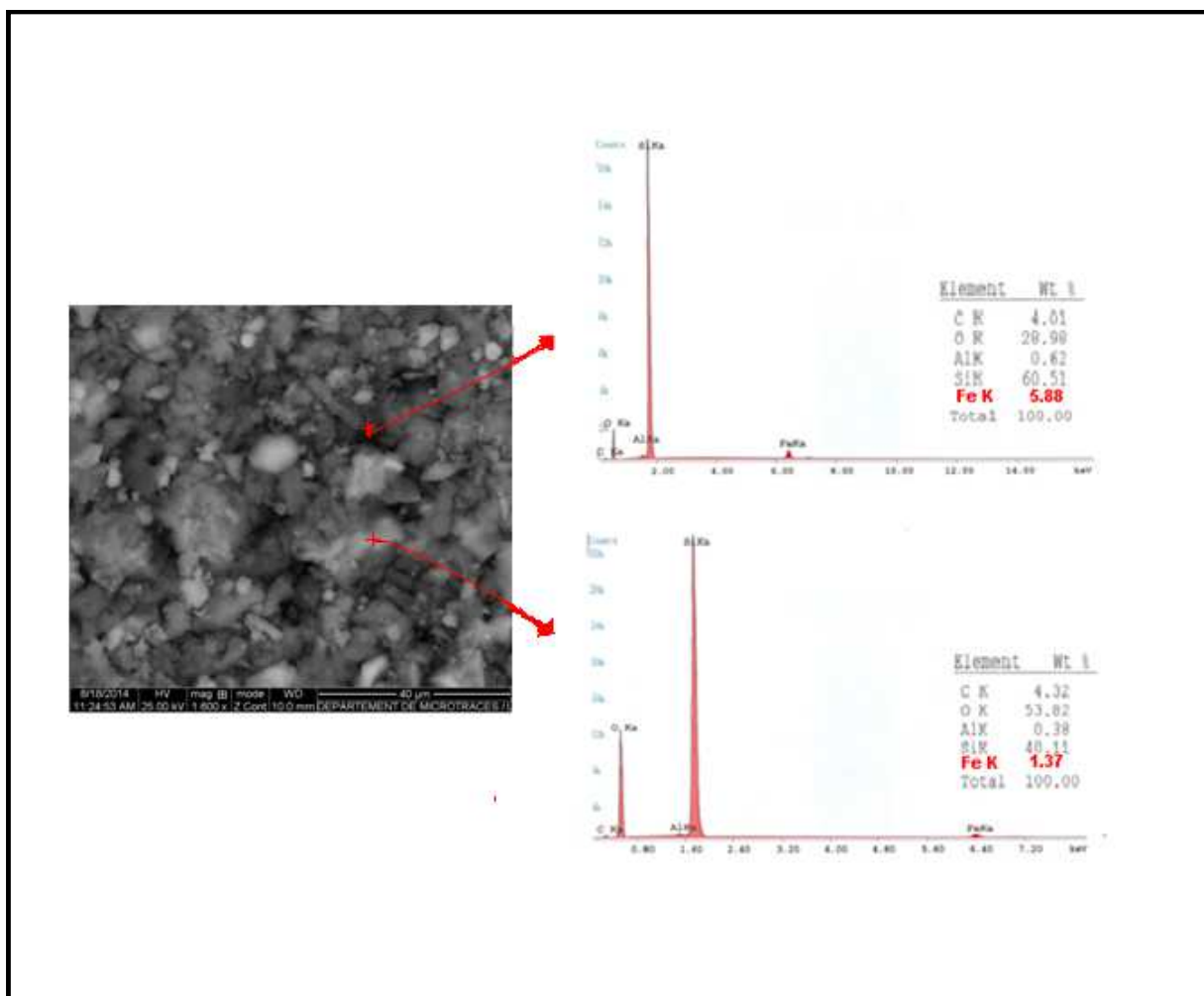


Figure IV.3.3.3.3 : Spectres EDS et image MEB de Fe-JLU-15 utilisé

La micrographie MEB du matériau utilisé montre comme pour le matériau frais une surface hétérogène et présente des agrégats de texture irrégulière.

Sur les spectres EDS des deux matériaux, on identifie les éléments Si et O en raie K du réseau de la silice, de faibles taux de C en raie K issu de la métallisation et Fe en raie K.

L'analyse du fer à la surface des deux matériaux montre un taux plus élevé sur le catalyseur utilisé par rapport au catalyseur frais et ce quelque soit la zone analysée. L'analyse en six points différents de la surface a conduit aux mêmes observations. Les résultats de l'EDS laissent suggérer que le fer a migré de la charpente silicatée pour former des agrégats à la surface du matériau utilisé ce qui est en accord avec le résultat fourni par spectroscopie UV-visible à réflexion diffuse (Figure IV.3.3.3.1). Les mêmes observations ont été rapportées par Timofeeva et al. [5] en oxydation du phénol en présence du matériau Fe-MMM-2. Ces auteurs

notent qu'après le second cycle de traitement, le fer ionique quitte la charpente silicatée et migre vers la surface en formant des oligomères d'espèces ferriques.

Le catalyseur Fe-JLU-15 a été réutilisé dans trois cycles consécutifs. Après chaque cycle, le matériau est lavé à l'eau chaude puis séché pendant 4h à 150°C. Sur la figure IV.3.3.4 sont portés les résultats de la conversion du phénol et de la décomposition de H_2O_2 après 4h de réaction et après chaque cycle.

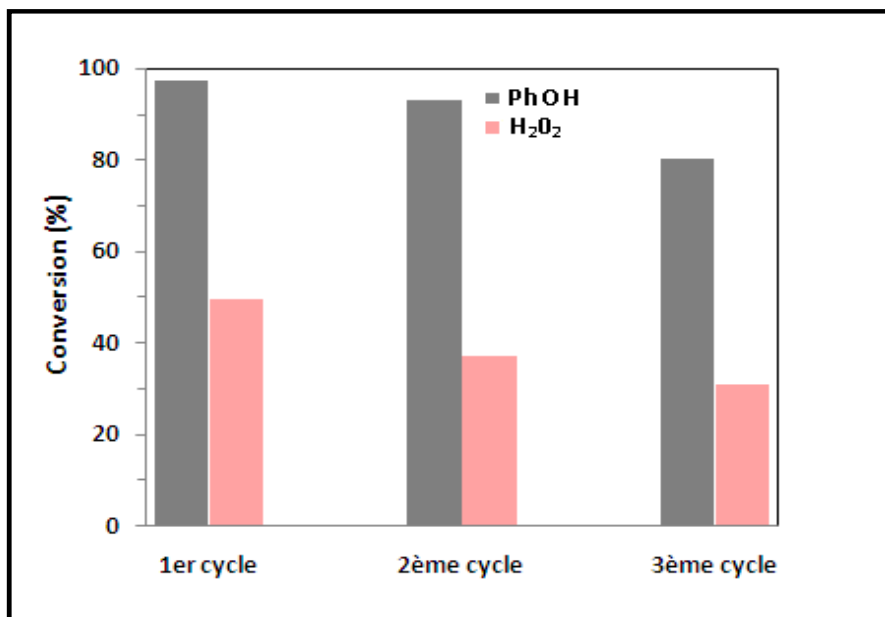


Figure IV.3.3.4 : Recyclage consécutif du catalyseur Fe-JLU-15. Conditions opératoires :

[PhOH] $2.10^{-3}M$, PhOH:H₂O₂ 1:17, catalyseur 1g/L, pH 3.4, 313K, 4h.

Les résultats montrent clairement une baisse relativement lente de l'activité catalytique après le 2^{ème} et le 3^{ème} cycle consécutif. En effet, le taux de conversion du phénol a diminué de 4.3 et 17.1% après le 2^{ème} et le 3^{ème} cycle respectivement. Une diminution du taux de décomposition de H_2O_2 de 12.5 et 18.7% est notée après le 2^{ème} et le 3^{ème} cycle respectivement.

Conclusion

L'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène en milieu aqueux dilué dans les conditions douces de température et de pression (313K, 1atm) est réalisée sur deux types de matériaux M-HMS et Fe-silicate mésoporeux. L'optimisation des conditions opératoires a permis de retenir les paramètres de réaction suivants : le rapport molaire $\text{PhOH}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:17$, catalyseur 1g/L et $\text{pH}_i=3.4$.

Les différents tests catalytiques avec la série M-HMS (M = Fe, Ni et Mn) ont permis de sélectionner le catalyseurs à base de fer. Le caractère peu polluant du fer permet d'envisager son utilisation dans le traitement des eaux. Les catalyseurs Ni-HMS et Mn-HMS sont inactifs en oxydation du phénol. La décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence de ces métaux en est la cause. Elle est très lente et faible sur Ni-HMS et rapide et totale sur Mn-HMS. En présence de Fe-HMS, la décomposition de H_2O_2 augmente progressivement au cours du temps.

La comparaison des cinétiques de décomposition de H_2O_2 en présence des matériaux Fe-HMS et Mn-HMS laisse suggérer l'existence probable de deux mécanismes différents de décomposition de H_2O_2 , l'un homolytique en présence du fer et l'autre hétérolytique en présence du manganèse.

En présence de Fe-HMS, l'augmentation de l'acidité par ajustement du pH du mélange réactionnel de 6.5 à 3.4 favorise son activité sans trop affecter sa stabilité.

La réutilisation de Fe-HMS montre que son activité est relativement préservée et que le taux de relargage du fer en solution est de 4.3% après réajustement du pH du mélange réactionnel à 3.4. L'examen des propriétés texturales de Fe-HMS utilisé montre que la réaction d'oxydation du phénol affecte les propriétés de sorption du matériau et modifie la morphologie de ces pores. Après le premier cycle, on note une diminution d'environ 32% du volume total poreux et de 29% de sa surface spécifique.

Les matériaux Fe-JLU-15, Fe-FSM-16 et Fe-SBA-15 sont actifs en oxydation du phénol mais leur stabilité en milieu aqueux est différente.

En présence de Fe-SBA-15, le pH initial de la solution est très acide avec une valeur de 2.85. De plus, la formation d'acides carboxyliques au cours de la dégradation du phénol diminue d'avantage le pH de la solution. Cette acidité favorise le relargage du fer en solution. En effet,

Fe-SBA-15 est le catalyseur le moins stable dans cette série puisque 19% de fer présent initialement dans le matériau repasse en solution. Ce dernier peut contribuer de façon homogène à l'oxydation du phénol et augmenter l'activité du catalyseur.

Après ajustement du pH de la solution respectivement de 6.4 à 3.4 et de 5 à 3.4 pour les matériaux Fe-FSM-16 et Fe-JLU-15, leur activité catalytique en oxydation du phénol augmentent considérablement. Le taux de fer dissout en solution après 4h de réaction est respectivement de 13 et 5% en présence respectivement de Fe-FSM-16 et Fe-JLU-15.

Les tests de recyclage ont été uniquement réalisés sur le catalyseur Fe-JLU-15 qui présente une meilleure stabilité catalytique. En effet, ce matériau préserve son activité après trois cycles consécutifs. Une baisse de 17.1% de l'activité après le 3^{ème} cycle est notée avec un faible taux de solubilisation du fer. La spectroscopie UV-visible à réflexion diffuse et la microscopie électronique à balayage couplée à une analyse dispersive en énergie (EDS) du matériau après le premier cycle d'oxydation ont montré une migration du fer du réseau silicaté vers la surface.

Références bibliographiques

- [1] H. Liu, G. Lu, Y. Guo, Y. Guo, J.Wang, *Nanotechnology* 17 (2006) 997.
- [2] A. Lecloux, in *Catalysis by metal complexes* 12 (1991) 65-90.
- [3] A. Santos, P. Yustos, B. Durbán, F. García-Ochoa, *Catal. Today* 66 (2001) 511.
- [4] C.W. Lee, D.H. Ahn, B. Wang, J.S. Hwang, S-E. Park, *Micropor. Mesopor. Mater.* 44-45 (2001) 587.
- [5] M.N. Timofeeva, M.S. Melgunov, O. A. Kholdeev, M. E. Malyshev, A.N. Shmakov, V. B. Fenelonov, *Appl. Catal. B: Environ.* 75 (2007) 290.
- [6] P. Simon, *J. Therm. Anal. Calorim.* 84 (2006) 263.
- [7] J. Carriazo, E. Guélou, J. Barrault, J.M. Tatibouet, R. Molina, S. Moreno, *Water Res.* 39 (2005) 3891.
- [8] J. Carriazo, E. Guélou, J. Barrault, J.M. Tatibouet, R. Molina, S. Moreno, *Catal. Today* 107–108 (2005) 126.
- [9] M.N. Timofeeva, S.T. Khankhasaeva, S.V. Badmaeva, A.L. Chuvilin, E.B. Burgina, A.B. Ayupov, V.N. Panchenko, A.V. Kulikova, *Appl. Catal. B* 59 (2005) 243.
- [10] E. Guelou, J. Barrault, J. Fournier, J.-M. Tatibouet, *Appl. Catal. B* 44 (2003) 1.
- [11] J.F. Akyurtlu, A. Akyurtlu, S. Kovenklioglu, *Catal. Today* 40 (1998) 343.
- [12] J.G. Mei, S.M. Yu, J. Cheng, *Catal. Commun.* 5 (2004) 437.
- [13] A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, S. Rodriguez, F. Garcia-Ochoa, *Appl. Catal. B: Environ.* 39 (2002) 97.
- [14] J. Guo, M. Al-Dahhan, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 2450.
- [15] K. Bachari, J.M.M. Millet, B. Benaichouba, O. Cherifi, F. Figueras, *J. Catal.* 221 (2004) 55.
- [16] Ch. Xiong, Q. Chen, W. Lu, H. Gao, W. Lu, Z. Gao, *Catal. Lett.* 69 (2000) 231.
- [17] N. Gokulakrishnan, A. Pandurangan and P. K. Sinha, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82 (2007) 25.
- [18] T. Kawabata, Y. Ohishi, S. Itsiki, N. Fujisaki, T. Shishido, K. Takaki, Q. Zhang, Y. Wang, K. Takehira, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 236 (2005) 99.
- [19] A. Quintanilla, N. Menéndez, J. Tornero, J.A. Casas, J.J. Rodríguez, *Appl. Catal. B: Environ.* 81 (2008) 105.

- [20] J.A. Botas, J.A. Melero, F. Martinez, M.I. Pariente, *Catal. Today* 149 (2010) 334.
- [21] M. Luo, D. Bowden, P. Brimblecombe, *Appl. Catal. B: Environ.* 85 (2009) 201.
- [22] S.V. Sirotnin, I.F. Moskovskaya, Yu.G. Kolyagin, A.V. Yatsenko and B.V. Romanovsky, *Rus. J. Phys. Chem. A* 3 (2011) 390.
- [23] J-S. Choi, S-S. Yoon, S-H. Jang, W-S. Ahn, *Catal. Today*. 111 (2006) 280.
- [24] C. Park, R.T.K. Baker, *Chem. Mater.* 14 (2002) 273.
- [25] H.S. Lacheen, E. Iglesia, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 538.
- [26] J.G. Carriazo, E. Guelou, J. Barrault, J.M. Tatibouet, S. Moreno, *Appl. Clay. Sci.* 22 (2003) 303.
- [27] J. Barrault, M. Abdellaoui, C. Bouchoule, A. Majeste, J.M. Tatibouet, A. Louloudi, N. Papayannakos, N.H. Gangas, *Appl. Catal. B: Environ.* 27 (2000) 225.
- [28] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, *J. Phys. Chem.* 17 (1988) 513.
- [29] Z. Gabelica, A. Charmot, R. Vataj, R. Soulimane, J. Barrault, S. Valange, *J. Therm. Anal. Calorim.* 95(2) (2009) 445.
- [30] F. Martinez, Yong-Jin Han, Galen Stucky, J.L. Sotelo, G. Ovejero et J.A. Melero, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 142 (2002) 1119.
- [31] Y. Li, Z.C. Feng, Y.X. Lian, K.Q. Sun, L. Zhang, G.Q. Jia, Q.H. Yang, C. Li, *Micropor. Mesopor. Mater.* 84 (2005) 41.
- [32] L. Chmielarz, P. Kustrowski, R. Dziembaj, P. Cool, E.F. Vansant, *Appl. Catal. B: Environ.* 62 (2006) 369.
- [33] M. Luechinger, A. Kienhofer, G.D. Pirngruber, *Chem. Mater.* 18 (2006) 1330.
- [34] D.T. Phuong, N.T. Vuong Hoan, L.G. Hy, H. Yen, D.C. Thang, B.T. Hai Linh, T.T. Kim Hoa, H.V. Thang, V.A. Tuan, *Smart Materials, Proc. SPIE* . 7267 18 (2008) 1.
- [35] L.C.A. Oliveira, T.C. Ramalho, E.F. Souza, M. Goncalves, D.Q.L. Oliveira, M.C. Pereira, J.D. Fabris, *Appl. Catal. B: Environ.* 83 (2008) 169.
- [36] C.M. Miller, R.L. Valentine, *Water Res.* 33 (1999) 2805.
- [37] L.C.A. Oliveira, C.N. Silva, M.I. Yoshida, R.M. Lago, *Carbon* 42 (2004) 2279.
- [38] S.C. Castro, Luiz C.A. Oliveira, M.C. Guerreiro, *Catal. Lett.* 133 (2009) 41.
- [39] S. Chou, C. Huang, *Appl. Catal. A: Gen.* 185 (1999) 237.
- [40] J.A. Melero, G. Calleja, F. Martinez, R. Molina, M.I. Pariente, *Chem. Eng. J.* 131 (2007) 245.

- [41] G. Calleja, J.A. Melero, F. Martinez, R. Molina, *Water Research* 39 (2005) 1741.
- [42] L. Xiang, S. Royer, H. Zhanga, J.-M. Tatibouët, J. Barrault, S. Valange, *J. Hazardous Mater.* 172 (2009) 1175.
- [43] J.A. Melero, G. Calleja, F. Martinez, R. Molina, *Catal. Commun.* 7 (2006) 478.
- [44] C. Wu, Y. Kong, F. Gao, Y. Wu, Y. Lu, J. Wang, L. Dong, *Micropor. Mesopor. Mater.* 113 (2008) 163.

CHAPITRE V
HYDROXYLATION CATALYTIQUE DU
PHÉNOL PAR LE PEROXYDE
D'HYDROGÈNE

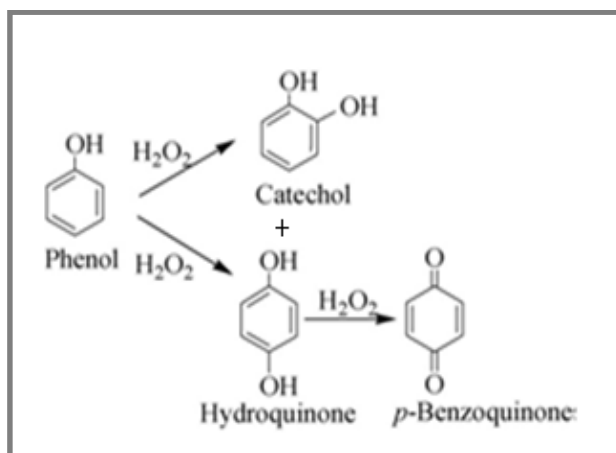
1. Introduction

Le catéchol (CAT) et l'hydroquinone (HQ) appelés dihydroxybenzene ou diphénol sont les produits principaux de l'hydroxylation du phénol par le peroxyde d'hydrogène.

Les propriétés catalytiques (activité, stabilité et sélectivité) en hydroxylation du phénol par le peroxyde d'hydrogène dépendent des conditions opératoires notamment la température, le rapport molaire $\text{PhOH}:\text{H}_2\text{O}_2$, la nature du solvant et le temps de réaction.

Dans ce travail, la réaction d'hydroxylation du phénol par H_2O_2 sur les catalyseurs M-HMS (M : Fe, Ni et Mn) et Fe-silicate mésoporeux (silicate : JLU-15, FSM-16 et SBA-15) est réalisée en milieu aqueux dans des conditions douces de température et de pression (313K, 1atm) en présence de 1g/L de catalyseur et un rapport molaire $\text{PhOH}:\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:2.

Les produits principaux de la réaction d'hydroxylation sont le catéchol (CAT), l'hydroquinone (HQ) et la benzoquinone(BQ) (schéma ci-dessous).



2. Hydroxylation du phénol par le peroxyde d'hydrogène

2.1. Catalyseurs M-HMS

Dans le tableau V.2.1.1 sont portés les taux de conversion du phénol et de décomposition de H_2O_2 après 4 heures de réaction ainsi que le pH initial ($t=0$) et final ($t=4\text{h}$) des solutions en présence des matériaux M-HMS (M : Fe, Ni et Mn). Le temps zéro de la réaction correspond à l'introduction de H_2O_2 dans le réacteur contenant la solution du phénol et le catalyseur.

Tableau V.2.1.1: Hydroxylation du phénol sur les matériaux M-HMS

Catalyseur	Fe-HMS	Ni-HMS	Mn-HMS
Taux de H ₂ O ₂ décomposé (%)	34.58	-	>99
Taux de phénol converti (%)	31.11	-	-
pH à t=0	4.95	5.65	5.50
pH à t=4h	1.64	3.89	6.35

Conditions opératoires : [PhOH] 0.1M, PhOH:H₂O₂ 1:2, catalyseur 1g/L, 313K, 4h.

Ces résultats montrent que le catalyseur à base de fer (Fe-HMS) est actif en hydroxylation du phénol. Une baisse significative du pH au cours de la réaction est observée en présence de Fe-HMS par rapport à Ni-HMS. En présence de Mn-HMS, le pH du mélange réactionnel augmente de 5.5 à 6.3 en fin de réaction. Les catalyseurs Ni-HMS et Mn-HMS ne semblent pas catalyser la réaction d'hydroxylation du phénol. Ces résultats sont liés comme pour la réaction d'oxydation à la décomposition de H₂O₂. En effet, l'hydroxylation du phénol n'a pas lieu, en absence d'une décomposition de H₂O₂ en présence de Ni-HMS ou suite à une décomposition totale en présence de Mn-HMS.

En présence de Fe-HMS, le TOF (nombre de moles de phénol consommé / (moles de Fe).h) obtenu est de 34.35 h⁻¹. Ces résultats ont permis de sélectionner Fe-HMS qui est le plus actif en hydroxylation du phénol en milieu aqueux à 313K et pour un rapport molaire PhOH:H₂O₂ de 1:2.

2.1.1. Activité et sélectivité de Fe-HMS

Dans le tableau V.2.1.1.1 sont portés les résultats de la conversion du phénol, la décomposition du peroxyde d'hydrogène ainsi que la sélectivité des différents produits obtenus au cours du temps en présence de Fe-HMS.

Tableau V.2.1.1.1: Hydroxylation du phénol en présence de Fe-HMS

Temps (h)	Phénol Converti (%)	H ₂ O ₂ décomposé (%)	H ₂ O ₂ efficacité ^a (%)	Sélectivité (%)			CAT/HQ (rapport molaire)
				CAT	HQ	BQ	
2	25.70	22.13	19.74	24.59	71.54	-	0.34
3	27.62	26.82	17.95	32.10	62.97	0.92	0.50
4	31.11	34.58	15.15	36.79	55.39	1.82	0.66

Conditions opératoires : [PhOH] 0.1M, PhOH:H₂O₂ 1:2, catalyseur 1g/L, 313K

^aEfficacité de H₂O₂ = nombre de mole de diphenol / nombre de mole de H₂O₂ décomposé

CAT : catéchol, HQ : hydroquinone, BQ : benzoquinone

Les résultats montrent que les taux de conversion du phénol et de décomposition de H₂O₂ augmentent légèrement au cours du temps. L'hydroquinone (HQ) et le catéchol (CAT) sont les produits majoritaires de la réaction avec une prédominance de l'hydroquinone (le rapport molaire CAT/HQ<1).

Au cours de l'hydroxylation du phénol par H₂O₂, la formation du catéchol et de l'hydroquinone est attribuée à l'attaque des radicaux hydroxyles HO[•] en position ortho et para par rapport au groupement OH dans le cycle aromatique. Les radicaux hydroxyles HO[•] réagissent selon Haag et al. [1] plus rapidement sur les composés aromatiques porteurs de groupements activants (cas du phénol) et qu'ils sont plus réactifs avec les aromatiques monosubstitués que poly-substitués. D'autres auteurs [2, 3] ont montré qu'un excès de peroxyde d'hydrogène constitue un piège pour les radicaux HO[•] en formant le radical perhydroxyle HO₂[•] qui est moins réactif.

L'efficacité de H₂O₂ est faible puisque environ 50% de peroxyde d'hydrogène décomposé contribuent à la formation du dihydroxybenzene (CAT+HQ). La faible décomposition du peroxyde d'hydrogène est souvent attribuée à la faible température de réaction. En effet, les travaux de Parida et al. [4] ont montré qu'une température supérieure à 353 K est bénéfique à la réaction d'hydroxylation du phénol à cause d'une rapide décomposition de H₂O₂. Divers travaux [5, 6] ont également observé la rapide décomposition du peroxyde d'hydrogène à température élevée. Cependant cette dernière favorise la formation d'un dépôt noir (goudron) suite à l'oxydation de la benzoquinone [7].

Après 2h de réaction, la sélectivité en catéchol augmente et celle en hydroquinone diminue au cours du temps en faveur de la formation de la benzoquinone. D'autres sous produits non identifiés ont été détectés par HPLC. Sur les figures V.2.1.1.1 et V.2.1.1.2 sont représentés respectivement les chromatogrammes obtenus au temps 2 et 4 heures de réaction.

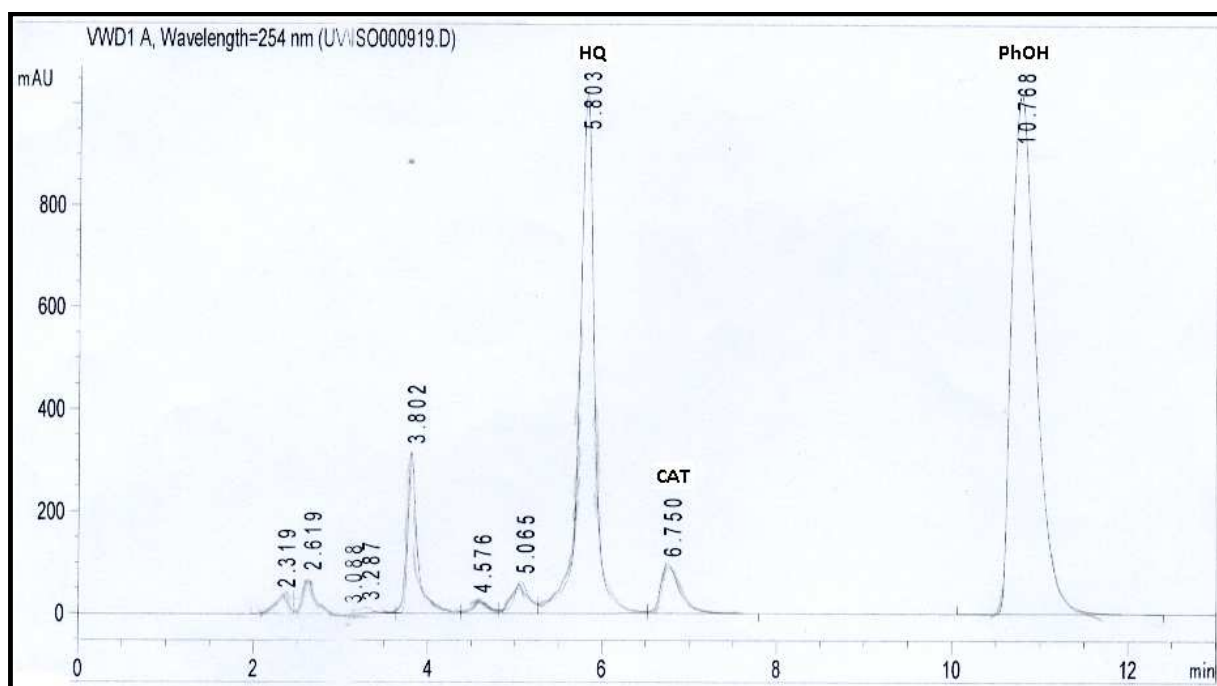


Figure V.2.1.1.1 : Chromatogramme de l'hydroxylation du phénol sur Fe-HMS à t=2h

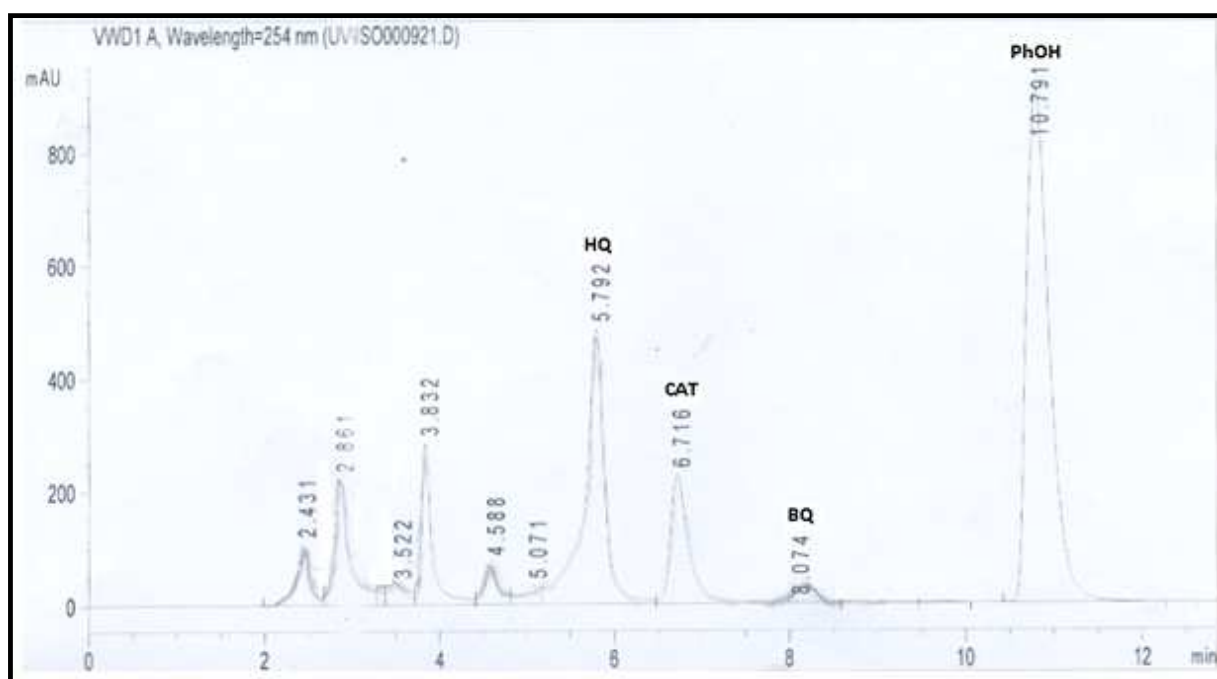


Figure V.2.1.1.2 : Chromatogramme de l'hydroxylation du phénol sur Fe-HMS à t=4h

La comparaison de ces deux chromatogrammes montre que le taux de catéchol augmente alors que celui de l'hydroquinone diminue entre 2 et 4 heures de réaction au profit de la benzoquinone. Selon Niessen et al. [8], durant la réaction d'hydroxylation par le peroxyde d'hydrogène, l'hydroquinone se dégrade progressivement du fait de sa faible vitesse de décomposition. Fu et al. [9] suggèrent que l'hydroquinone se transforme en benzoquinone avant que le catéchol, l'isomère le plus favorable, ne s'oxyde à son tour.

Sur la figure V.2.1.1.3 sont portés le taux de conversion du phénol et la sélectivité en dihydroxybenzene (CAT+HQ) obtenus au cours du temps.

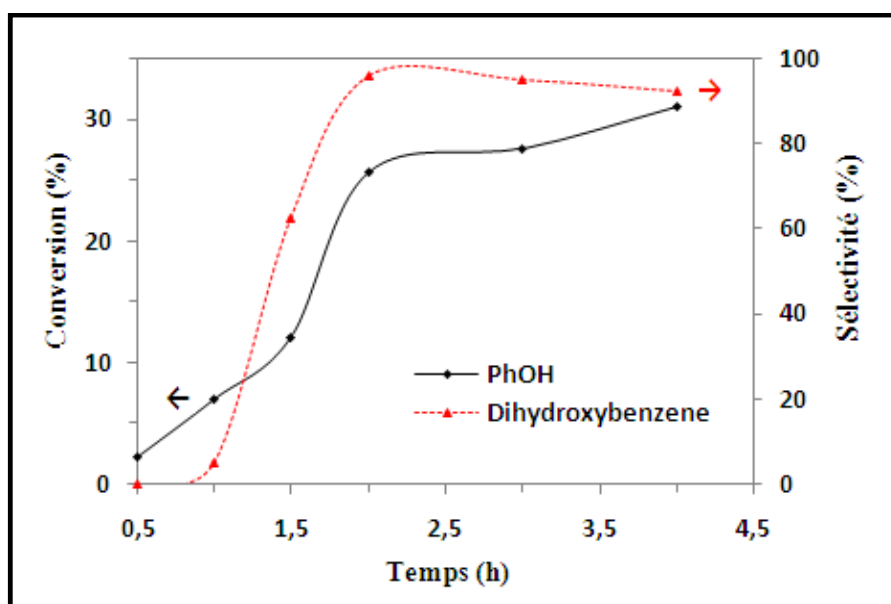


Figure V.2.1.1.3 : Taux de phénol convertit et sélectivité en dihydroxybenzene (----) en fonction du temps en présence de Fe-HMS. ([PhOH] 0.1M, PhOH:H₂O₂ 1:2, catalyseur 1g/L, 313K)

Cette figure montre que le taux de conversion du phénol augmente avec le temps et atteint un taux de 31.11% après 4 heures de réaction. Choi et al. [10] notent qu'en présence de large quantité des espèces Fe dans Fe-MCM-41, un taux conversion du phénol de 60% peut-être atteint en un temps de réaction très court (10 min).

La sélectivité en dihydroxybenzene passe par un maximum de 96,13 % après 2 heures de réaction puis diminue légèrement avec le temps, ce qui correspond au début de la formation de la benzoquinone.

Dans cette étude, l'hydroxylation du phénol par le peroxyde d'hydrogène sur Fe-HMS pour un rapport molaire PhOH:H₂O₂=1:2 et une température de 313K a montré une

prédominance de l'hydroquinone. En effet, le rapport molaire CAT/HQ reste inférieur à 1 tout au long de la réaction.

Liu et al. [11] ont étudié l'hydroxylation du phénol par le peroxyde d'hydrogène sur Fe-HMS pour un rapport molaire PhOH: H₂O₂ de 3:1 et à une température de 357K. Ces auteurs ont montré en plus de la formation de la benzoquinone, une prédominance pour le catéchol. Liu et al. [12] attribuent l'absence d'une sélectivité de forme dans l'hydroxylation du phénol sur Fe-HMS à la grande dimension de ses pores par rapport à la taille des isomères dihydroxybenzene.

Bien que le catéchol soit thermodynamiquement plus stable que l'hydroquinone [13], divers travaux dans la littérature ont rapporté en hydroxylation du phénol une meilleure sélectivité en hydroquinone. Raya et al. [14] notent en présence de complexes de cobalt, de nickel et du cuivre immobilisés dans la MCM-41, que l'hydroquinone est le produit prédominant pour les trois métaux. Ceci est attribué à une sélectivité de forme des produits formés dans les canaux poreux de la MCM-41. Des observations similaires ont été rapportées sur la silice MCM-41 contenant du niobium dans sa charpente mésoporeuse et du cuivre en surface [15]. Ces auteurs attribuent la grande sélectivité du matériau à une dissolution partielle du cuivre conduisant à une décomposition homolytique de H₂O₂ pour former les radicaux HO• qui attaquent le phénol en position para pour des raisons stériques.

La faible sélectivité au catéchol a été également rapportée par Preethi et al. [16] et Timofeeva et al. [17] en hydroxylation du phénol sur Fe,Al-MCM-41 et Fe,Al-MMM-2 respectivement. Dans les deux cas, les auteurs attribuent la faible sélectivité en catéchol à la présence de l'aluminium et donc à l'acidité de surface des deux matériaux. Selon Timofeeva et al. [17], l'augmentation de la quantité d'aluminium dans le matériau favorise une forte adsorption des réactifs à sa surface et conduit à une baisse remarquable de la sélectivité en catéchol.

L'influence de la température de la réaction sur la sélectivité des produits de l'hydroxylation du phénol a été observée par Shylesh et al. [18] en présence de Nd₂O₃/V₂O₅. Ces auteurs notent que l'augmentation de la température au dessus de 353K accélère la transformation de l'hydroquinone (HQ) en benzoquinone (BQ) et favorise la sélectivité en catéchol. Ces auteurs concluent que l'oxydation consécutive de la benzoquinone peut conduire à la formation d'un dépôt noir (goudron). Ces mêmes observations ont été rapportées

par Wang et al. [13] en présence de Cu-SBA-15 et par Martens et al. [19] en présence du catalyseur TS-1.

Compte tenu de nos résultats, nous supposons que les conditions opératoires douces de température (313K) favorisent la sélectivité en hydroquinone en présence de Fe-HMS pour un rapport molaire $\text{PhOH}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:2$ ce qui est en accord avec la littérature.

En effet, des résultats analogues en hydroxylation du phénol à 313K ont été obtenus sur Fe,Al-MMM-2 [17] et Fe,Al-SiO₂ ou Fe-SiO₂ [20] pour un rapport molaire $\text{PhOH}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:2$. Timofeeva et al. [20] ont également obtenu une grande sélectivité sur Fe-VSB-5 (tamis moléculaire à base de phosphate et de nickel incorporé au fer) à 333 K pour un rapport molaire $\text{PhOH}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:1.25$.

2.1.2. Distribution des produits sur Fe-HMS

Sur la figure V.2.1.2.1 est portée l'évolution au cours du temps des quantités de phénol converti, de catéchol, d'hydroquinone et de benzoquinone formées.

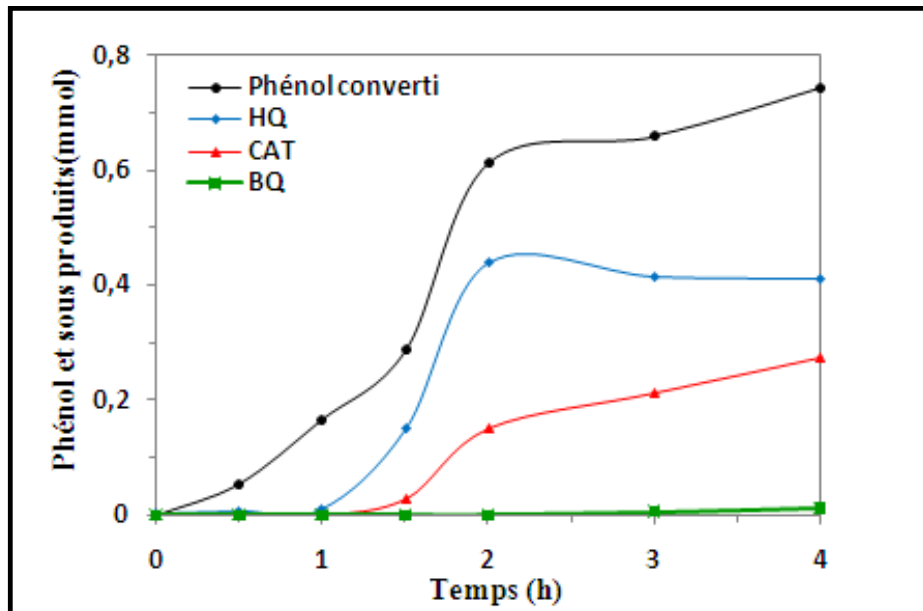


Figure V.2.1.2.1 : La distribution des produits en présence de Fe-HMS.

Conditions opératoires: $[\text{PhOH}]$ 0.1M, $\text{PhOH}:\text{H}_2\text{O}_2$ 1:2, catalyseur 1g/L, 313K.

Pendant la première heure de réaction ($t \leq 1\text{h}$), la figure montre une disparition d'une certaine quantité de phénol sans qu'aucun produit ne soit formé. Ceci est probablement lié à une adsorption du phénol à la surface du catalyseur.

Dans l'hydroxylation du phénol par H_2O_2 sur Fe-HMS, Liu et al. [12] ont montré que ce sont les espèces Fe en coordination tétraédrique qui sont responsables de l'activité de ce catalyseur et ont proposé dans une autre étude [11] un schéma réactionnel (schéma ci-dessous) dans lequel H_2O_2 accepte l'électron des sites Fe^{3+} pour former le radical $\text{HO}^\bullet$ (réaction 1). Selon ces auteurs, les radicaux formés diffusent rapidement dans le milieu réactionnel et réagissent avec le phénol pour former le dihydroxybenzene (réaction 2).

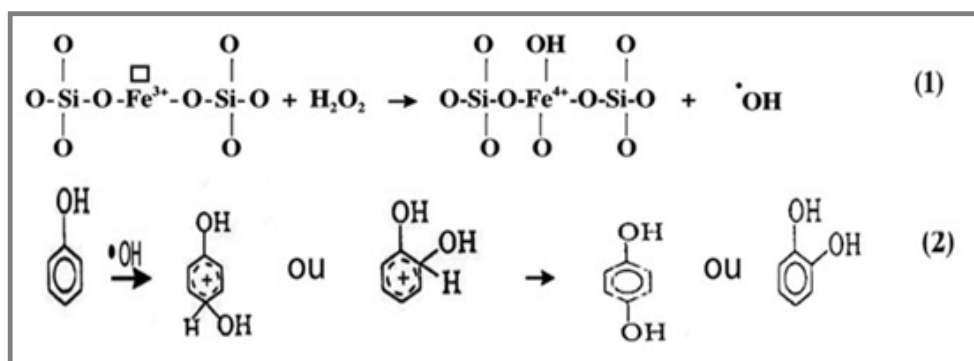


Schéma réactionnel de l'hydroxylation du phénol sur Fe-HMS [11]

Liu et al. [11] ont comparé en hydroxylation du phénol l'activité de Fe-HMS et $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{HMS}$ (Fe_2O_3 supporté sur HMS) et ont rapporté que Fe-HMS est plus actif que $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{HMS}$. Ils attribuent ces résultats à l'environnement de coordination des espèces Fe dans les deux matériaux. Alors que ces espèces sont localisées dans des sites en coordination tétraédrique isolés dans Fe-HMS, elles se retrouvent en formes d'agrégats dans $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{HMS}$. Wu et al. [21] ont également montré que les espèces Fe en coordination tétraédrique dans la charpente de la MCM sont plus efficaces que les autres types d'espèces Fe et qu'il est difficile pour ces sites de perdre leur activité. D'autres études en hydroxylation du phénol [10, 22] ont confirmé que les espèces Fe octaédriques (espèces en surface) sont moins actives que les espèces tétraédriques et que ces dernières sont à l'origine de la formation du dihydroxybenzene (CAT+HQ) [23].

Divers travaux [24, 25] portant sur des catalyseurs mésoporeux à base de fer ont proposé en hydroxylation du phénol, un mécanisme réactionnel impliquant le couple redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ conformément à un schéma de réaction radicalaire (schéma réactionnel ci-dessous).

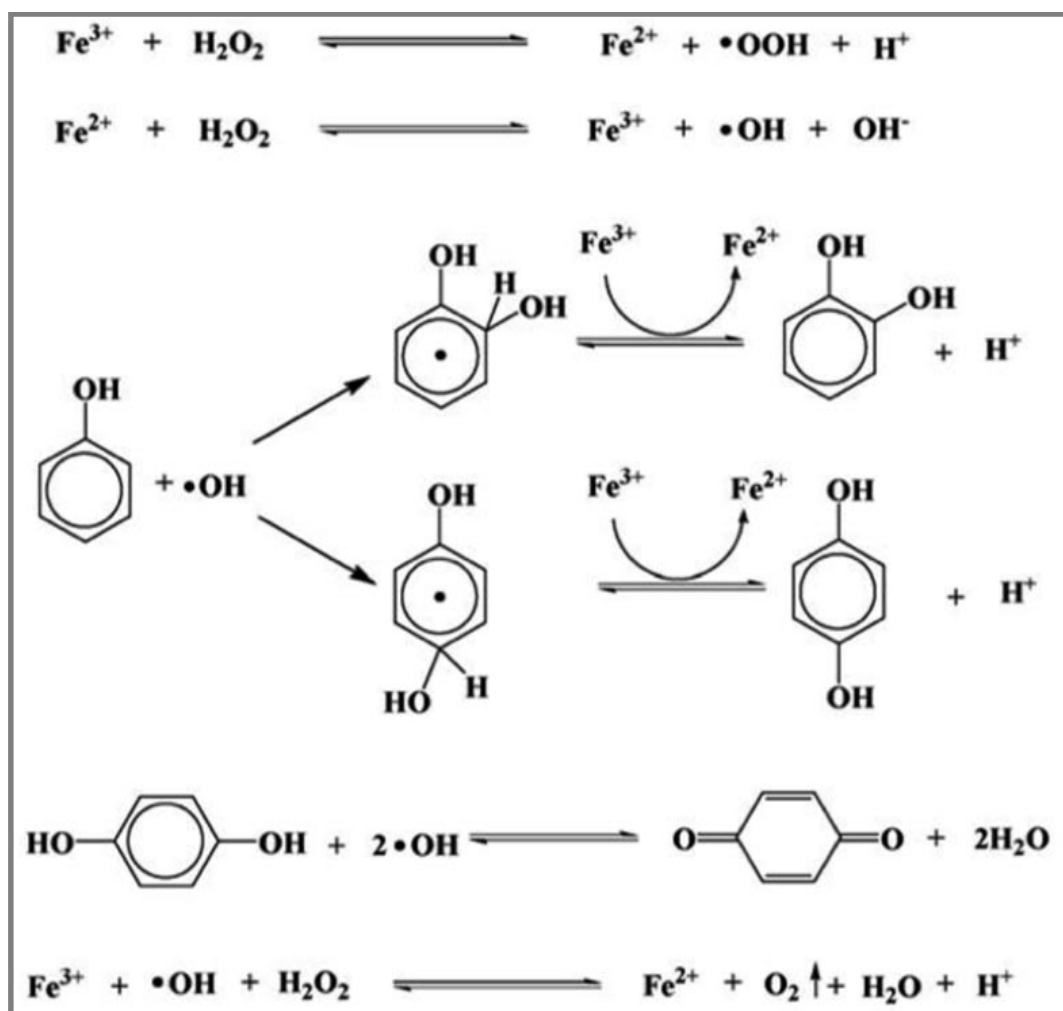


Schéma réactionnel de l'hydroxylation du phénol en présence des ions Fe [26,27].

Parida et al. [26] ont montré que l'attaque électrophile du radical hydroxyle est le chemin conduisant à la formation du dihydroxybenzene. Lee et al. [28] ont rapporté que l'état d'oxydation initial du fer peut ne pas être un facteur essentiel dans l'activité catalytique de l'hydroxylation du phénol et que le mécanisme réactionnel dépend plutôt du type et de l'état d'oxydation du complexe de fer.

2.2. Catalyseurs Fe-silicate mésoporeux

2.2.1. Activité et sélectivité

Dans le tableau V.2.2.1.1 sont portés les résultats de la conversion du phénol et de H_2O_2 ainsi que les sélectivités en catéchol et en hydroquinone obtenues au cours du temps sur les catalyseurs Fe-silicate mésoporeux (silicate : JLU-15, FSM-16 et SBA-15). Nous avons également reporté dans ce tableau le taux de fer dissous en solution après 4 heures de réaction pour ces trois matériaux.

Tableau V.2.2.1.1 : Hydroxylation du phénol sur les catalyseurs Fe-silicate mésoporeux

Catalyseur	Conversion de PhOH (%)	Conversion de H_2O_2 (%)	Sélectivité CAT (%)	Sélectivité HQ (%)	CAT /HQ (rapport molaire)	Fer dissous en solution (%)
Fe-JLU-15	63.50	51.50	52.06	19.24	2.70	4.21
Fe-FSM-16	56.81	41.08	23.02	64.25	0.42	7.25
Fe-SBA-15	32.17	74.24	21.24	77.11	0.24	13.66

Conditions opératoires : [PhOH] 0.1M, PhOH: H_2O_2 1:2, catalyseur 1g/L, 313K, 4h.

Ces résultats montrent que l'ensemble des catalyseurs sont actifs en hydroxylation du phénol en milieu aqueux à 313K et pour un rapport molaire PhOH: H_2O_2 de 1:2. Le taux de conversion de phénol est plus grand en présence de Fe-JLU-15, ce qui peut être lié au taux de fer plus élevé (4.02%) dans ce matériau par rapport aux deux autres.

Le catéchol et l'hydroquinone sont les principaux produits pour ces trois catalyseurs. Toutefois, les analyses chromatographiques n'ont pas montré la présence de la benzoquinone pour ces trois échantillons.

La distribution des produits est différente pour ces trois matériaux. Fe-JLU-15 est plus sélectif en catéchol (CAT/HQ>1) alors que les matériaux Fe-FSM-16 et Fe-SBA-15 sont sélectifs en hydroquinone.

Zhang et al. [29] ont rapporté que le catalyseur bimétallique Ce-Fe-SBA-15 est sélectif en hydroquinone lors de l'hydroxylation du phénol à 313K pour un rapport molaire PhOH: H_2O_2 de 3:1 et ils attribuent cette para sélectivité à la présence du cérium dans le matériau.

La sélectivité de Fe-JLU-15 en catéchol est en accord avec celle obtenue sur Fe-MAP [30], un aluminophosphate mésoporeux contenant du fer synthétisé à partir du même surfactant mixte fluoré et hydrogéné (FSO-100) que le matériau Fe-JLU-15. Ces auteurs rapportent que la plus part des espèces ferriques dans Fe-MAP sont en coordination tétraédrique comme c'est le cas pour le matériau Fe-JLU-15 [31]. Divers travaux [10, 32] en hydroxylation du phénol ont rapporté que la proportion du catéchol est souvent plus élevée que celle de l'hydroquinone.

Park et al. [33] notent que pour un rapport molaire $\text{PhOH}:\text{H}_2\text{O}_2$ égal à 1, le peroxyde d'hydrogène peut aisément se lier au métal et se décomposer pour former $\text{HO}^\bullet$. Selon ces auteurs, une adsorption compétitive entre le phénol et H_2O_2 se produit dans la sphère de coordination des ions métalliques. Les radicaux hydroxyles $\text{HO}^\bullet$ formés peuvent réagir avec le phénol présent dans cette même sphère que le métal pour former principalement le catéchol. De plus, ces radicaux libres peuvent réagir avec d'autres molécules de phénol dans les positions ortho et para.

Dans le cas du matériau Fe-SBA-15, le taux de fer solubilisé après 4 heures de réaction est de 13.66% et reste le plus élevé de cette série. Vinu et al. [34] ont noté dans la préparation de Fe-SBA-15 que peu de fer pourrait être incorporé à cause de sa dissolution dans des conditions de synthèse très acide ($\text{pH} < 3$). Pour ces raisons, d'autres auteurs [35, 36] ont synthétisé à pH 4.4 et avec plus de fer incorporé, un ferrosilicate mésoporeux dit MFS à partir du même surfactant P123 utilisé dans la synthèse de la SBA-15. Xin et al. [35] rapportent en présence de MFS-n que pour un pourcentage molaire $n=\text{Fe}/\text{Si}$ de 1.5, le taux et la sélectivité en dihydroxybenzene sont de 39 et 69% respectivement après 3h de réaction à 323K pour un rapport molaire $\text{PhOH}:\text{H}_2\text{O}_2=1$. Si le matériau MFS s'est avéré actif et sélectif en hydroxylation du phénol, aucune donnée n'a été rapportée quant à sa stabilité.

Compte tenu de la faible stabilité de Fe-SBA-15, seuls les matériaux Fe-JLU-15 et Fe-FSM-16 seront retenus pour la suite de l'étude.

2.2.2. Distribution des produits en présence de Fe-JLU-15 et Fe-FSM-16

Sur la figure V.2.2.2.1 **a** et **b** sont représentés respectivement la conversion du phénol et le taux du dihydroxybenzene (CAT et HQ) pour les matériaux Fe-FSM-16 et Fe-JLU-15 en fonction du temps. Ce dernier est prolongé à 8 heures de réaction.

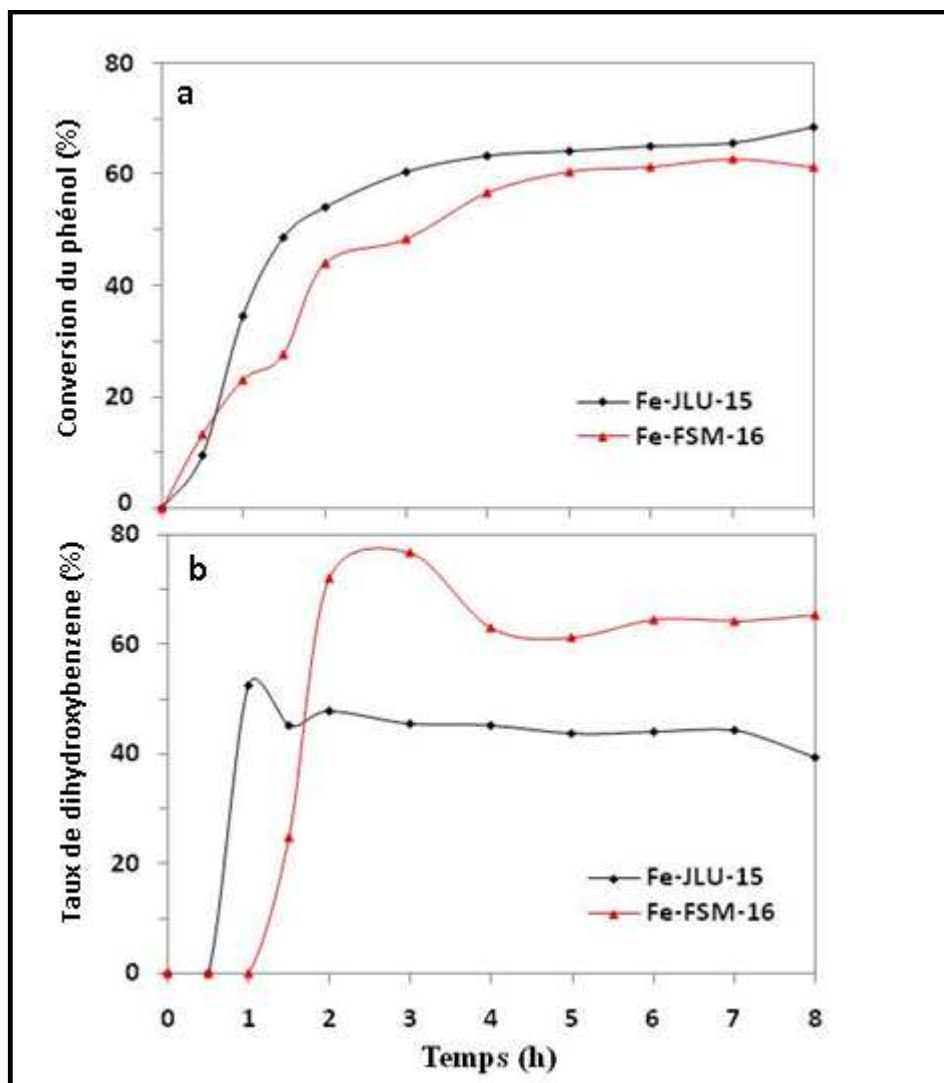


Figure V.2.2.2.1 : Taux de conversion du phénol (a) et taux de dihydroxybenzene (CAT + HQ) (b) en fonction du temps sur les matériaux Fe-FSM-16 et Fe-JLU-15. Conditions opératoires : [PhOH] 0.1M, PhOH:H₂O₂ 1:2, catalyseur 1g/L, 313K.

Ces résultats montrent que le taux de conversion du phénol augmente avec le temps pour les deux matériaux. Fe-JLU-15 présente un taux de phénol légèrement plus élevé que Fe-FSM-16. Le prolongement du temps de la réaction à 8 heures n'affecte pas la conversion du phénol puisqu'un palier est obtenu à partir de 4 heures de réaction pour les deux catalyseurs.

L'évolution du taux du dihydroxybenzene au cours du temps est différente pour les deux matériaux. En présence de Fe-FSM-16, le taux du dihydroxybenzene passe par un maximum de 76.64% à 3 heures de réaction à cause de la présence d'un taux élevé en hydroquinone. En présence de Fe-JLU-15, un maximum de 52.5% en taux du

dihydroxybenzene est obtenu après 1 heure et un palier à environ 44% à partir de 2 heures de réaction.

Du fait que le matériau Fe-JLU-15 présente le taux de conversion du phénol le plus élevé, nous avons voulu suivre la distribution de ces principaux produits en 8 heures de réaction.

La figure V.2.2.2.2 représente les cinétiques de conversion du phénol et de H_2O_2 ainsi que le taux des principaux produits formés.

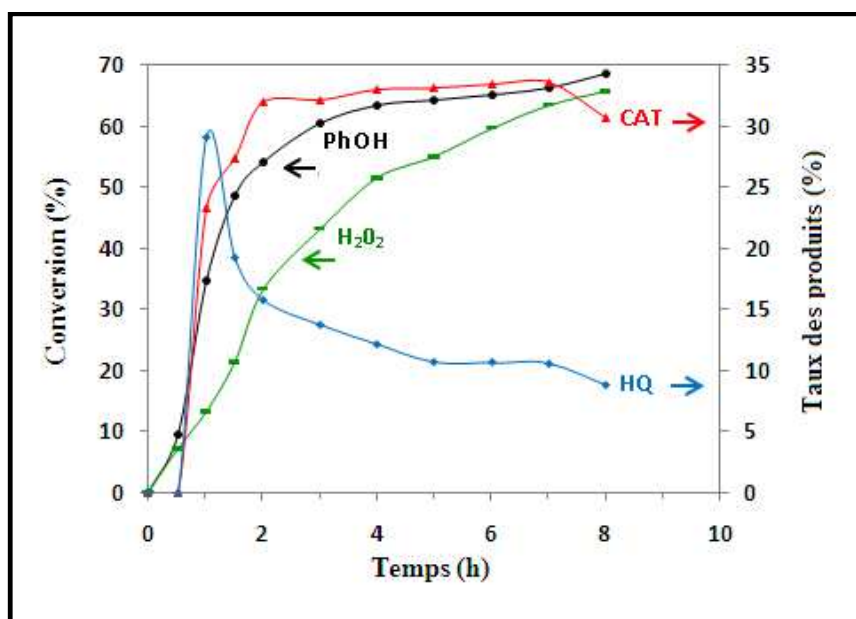


Figure V.2.2.2.2 : Variation en fonction du temps du taux de phénol converti, H_2O_2 consommé et des taux des produits (CAT et HQ) sur Fe-JLU-15. Conditions opératoires : [PhOH] 0.1M, PhOH: H_2O_2 1:2, catalyseur 1g/L, 313K.

Sur cette figure, les conversions du phénol et de H_2O_2 augmentent progressivement au cours du temps. Après 4 heures de réaction, la conversion du phénol atteint un palier à 63.5% alors que celle de H_2O_2 continue d'augmenter.

Dès la première heure de réaction, les taux de catéchol et d'hydroquinone obtenus sont de 23.36 et 29.13% respectivement. Le taux de catéchol augmente en passant par un maximum de 32% en 2 heures de réaction puis un palier à environ 33% est obtenu à partir de 4 heures. Au delà de 7 heures de réaction, que le catéchol commence à diminuer.

Après 1 heure de réaction, le taux d'hydroquinone diminue considérablement et atteint un taux de 8.86% en fin de réaction. Cette diminution coïncide avec un palier sur la courbe de conversion du phénol et une augmentation de la consommation de H_2O_2 . Cela nous conduit à considérer que ce dernier prend part dans d'autres réactions d'oxydation en plus de l'hydroxylation du phénol. De plus, le catéchol et l'hydroquinone ne sont pas les seuls produits de la réaction puisque le taux de phénol converti (63.5%) est sensiblement supérieur à la somme de leur rendement (45.28%). Cette différence peut ainsi être attribuée à des réactions secondaires. Sapunov et al. [37] rapportent que la benzoquinone et le dihydroxybenzene forment les produits primaires dans l'hydroxylation du phénol par H_2O_2 et que la benzoquinone subit une très rapide polymérisation conduisant à la formation abondante d'un dépôt noir.

L'absence de ce dépôt dans notre cas peut être attribuée à l'absence de la benzoquinone. En effet, cette dernière n'a pas été détectée dans les produits de la réaction. En absence de la benzoquinone, Wu et al. [21] suggèrent qu'aux faibles températures, l'hydroquinone et le catéchol sont oxydés en alcanes légers ou en carboxylates à courtes chaînes plutôt qu'en benzoquinone.

2.2.3. Recyclage des catalyseurs Fe-JLU-15 et Fe-FSM-16

Les tests de recyclage ont été réalisés de deux façons différentes. La première consiste à récupérer le catalyseur à la fin du premier cycle par centrifugation avant de le remettre directement dans le réacteur pour le deuxième cycle. Dans la seconde, le catalyseur est récupéré par centrifugation, lavé abondamment à l'eau chaude puis séché à 150°C pendant 4 heures avant sa réutilisation. Les résultats de ces tests sont regroupés dans le tableau V.2.2.3.1.

Tableau V.2.2.3.1 : Hydroxylation du phénol sur les matériaux Fe-JLU-15 et Fe-FSM-16 frais et usés

	Fe-JLU-15			Fe-FSM-16		
Catalyseur	Frais	Usé recyclé après lavage et séchage	Usé recyclé directement	Frais	Usé recyclé après lavage et séchage	Usé recyclé directement
Cycle de réaction	1 ^{er}	2 ^{ème}	2 ^{ème}	1 ^{er}	2 ^{ème}	2 ^{ème}
PhOH converti (%)	63.50	19.44	12.23	56.81	21.06	15.77
Sélectivité CAT (%)	52.06	23.45	15.31	23.02	28.24	17.04
Sélectivité HQ (%)	19.24	56.73	38.05	64.25	39.62	24.32

Conditions opératoires : [PhOH] 0.1M, PhOH:H₂O₂ 1:2, catalyseur 1g/L, 313K, 4h.

Ce tableau montre que le recyclage direct affecte l'activité et la sélectivité du matériau usé par rapport au matériau réutilisé après lavage et séchage. Ceci peut être expliqué par le fait que la surface du catalyseur reste probablement couverte par les produits de la réaction dans ce mode de recyclage ce qui pourrait conduire au blocage des sites actifs sur une partie de la surface catalytique.

Dans le recyclage après lavage et séchage du catalyseur, la sélectivité en dihydroxybenzene (CAT+HQ) obtenue sur Fe-JLU-15 (80.18%) est supérieure à celle obtenue sur Fe-FSM-16 (67.86%). De plus l'inversion de la sélectivité lors du deuxième cycle sur le matériau Fe-JLU-15 usé, nous a incités à suivre en sa présence l'évolution de la distribution des produits de la réaction.

2.2.3.1. Activité et sélectivité de Fe-JLU-15 usé

Pour mieux suivre l'évolution de la sélectivité au dihydroxybenzene sur Fe-JLU-15 usé, le temps de la réaction est prolongé à 8 heures. Sur la figure V.2.2.3.1.1a et b est comparée la distribution des principaux produits obtenus respectivement au cours du 1^{er} et du 2^{ème} cycle de réaction et dans le tableau V.2.2.3.1.1 sont portés les sélectivités et le taux de conversion du phénol de Fe-JLU-15 frais (1^{er} cycle) et usé (2^{ème} cycle).

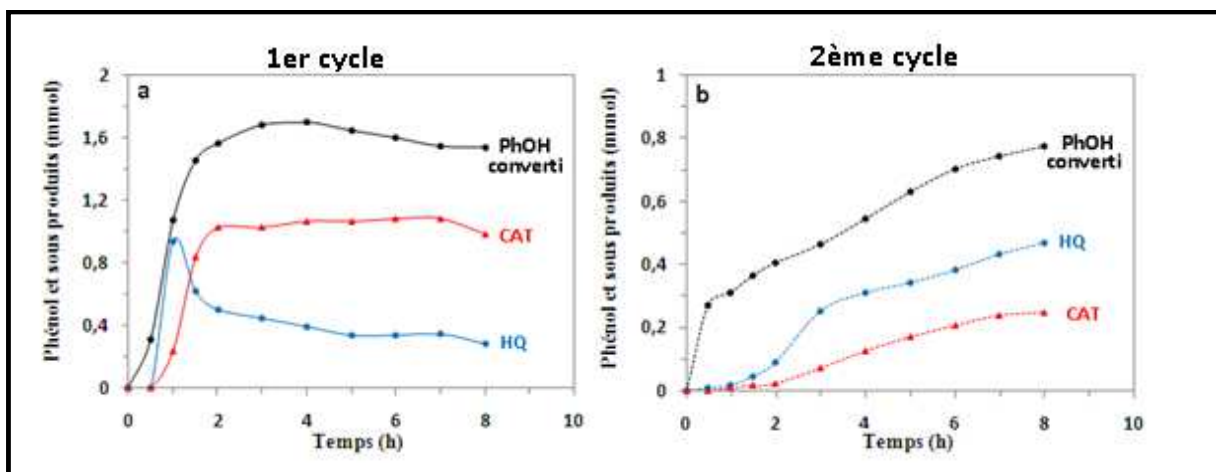


Figure V.2.2.3.1.1 : Distribution des sous produits sur Fe-JLU-15 lors du 1^{er} cycle (a) et 2^{ème} cycle (b). Conditions opératoires : [PhOH] 0.1M, PhOH:H₂O₂ 1:2, catalyseur 1g/L, 313K.

Tableau V.2.2.3.1.1: Cinétique de l'hydroxylation du phénol sur Fe-JLU-15 frais et usé

	Fe-JLU-15 frais			Fe-JLU-15 usé		
Temps (h)	PhOH converti (%)	Sélectivité (%) CAT	HQ	PhOH converti (%)	Sélectivité (%) CAT	HQ
2	54.30	60.88	28.96	14.17	06.01	22.10
4	63.50	52.06	19.24	19.44	23.45	56.73
8	68.67	46.65	12.90	27.20	31.95	60.18

Conditions opératoires : [PhOH] 0.1M, PhOH:H₂O₂ 1:2, catalyseur 1g/L, 313K.

La figure V.2.2.3.1.1 montre que bien que le matériau usé reste sélectif en dihydroxybenzene, son activité a diminué de moitié par rapport au catalyseur frais. En effet, la quantité de phénol converti passe du 1^{er} au 2^{ème} cycle de 1.69 à 0.54 mmol après 4h et de 1.54 à 0.77 mmol après 8h de réaction. La comparaison de la distribution des produits lors du 1^{er} et 2^{ème} cycle montre un développement au cours de ce dernier d'une para sélectivité qui peut-être attribuée à un effet stérique suite probablement à l'adsorption des produits à la surface du catalyseur usé. Ainsi un changement éventuel dans sa texture peut conduire à une inversion de la sélectivité. En effet, le tableau V.2.2.3.1.1 montre que la sélectivité en dihydroxybenzene évolue différemment sur le catalyseur frais et usé. Comme pour le catalyseur frais, la benzoquinone n'a pas été détectée sur le catalyseur usé. La présence de

celle-ci est souvent associée dans la littérature à la formation d'intermédiaires polymériques conduisant à la formation d'un résidu carboné noir. Ce dépôt de coke entraîne souvent l'empoisonnement du catalyseur et limite de ce fait sa réutilisation. C'est le cas de l'hydroxylation du phénol par H_2O_2 sur Cu-HMS [38] et Cu-SBA-15 [39]. Ces auteurs rapportent qu'en cas de recyclage, une calcination est nécessaire lors de la régénération du catalyseur pour éliminer le coke.

Dans le cas présent, nous n'avons pas observé la présence d'un dépôt noir et le catalyseur usé était de même couleur que le catalyseur frais. Nous pensons que la faible température de réaction (313K) et la présence dans le milieu réactionnel du catéchol et de l'hydroquinone, produits connus comme inhibiteurs de polymérisation [40], sont en rapport avec l'absence de ce dépôt.

Conclusion

L'hydroxylation du phénol par le peroxyde d'hydrogène en milieu aqueux dans les conditions douces de température et de pression (313K, 1atm) est réalisée sur les matériaux M-HMS (M : Fe, Ni et Mn) et Fe-silicate mésoporeux (silicate : JLU-15, FSM-16 et SBA-15) en présence de 1g/L de catalyseur et un rapport molaire $\text{PhOH}:\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:2.

Les matériaux Ni-HMS et Mn-HMS sont inactifs en hydroxylation du phénol. Dans les conditions opératoires de la réaction, seul le matériau Fe-HMS est actif et sélectif en dihydroxybenzene. Le produit majoritaire dans ce cas est l'hydroquinone, le rapport molaire $\text{CAT}/\text{HQ} < 1$. Des traces de benzoquinone sont détectées après 2 heures de réaction suite à l'oxydation de l'hydroquinone. En effet, la distribution des produits au cours du temps a montré que cette dernière se consomme progressivement à partir de 2 heures de réaction.

En hydroxylation du phénol, tous les catalyseurs Fe-silicate mésoporeux sont actifs et sélectifs en dihydroxybenzene. Cependant la distribution des produits est différente pour ces trois matériaux. Fe-JLU-15 est sélectif en catéchol ($\text{CAT}/\text{HQ} > 1$) alors que les matériaux Fe-FSM-16 et Fe-SBA-15 sont sélectifs en hydroquinone. La benzoquinone n'a pas été détectée en présence des trois catalyseurs.

Les tests de recyclage ont été réalisés sur les matériaux Fe-JLU-15 et Fe-FSM-16. Le recyclage direct du catalyseur usé affecte son activité et sa sélectivité en présence des deux matériaux. Dans le recyclage du matériau usé lavé et séché, la sélectivité en

dihydroxybenzene (CAT+HQ) obtenue sur Fe-JLU-15 (80.18%) est supérieure à celle obtenue sur Fe-FSM-16 (67.86%).

En présence de Fe-JLU-15, la sélectivité en dihydroxybenzene évolue différemment sur le catalyseur frais et utilisé. Une inversion de la sélectivité est observée sur le catalyseur utilisé par rapport au catalyseur frais ce qui pourrait être liée à un effet stérique suite probablement à l'adsorption des produits à sa surface.

Références bibliographiques

- [1] W. Haag, C.D.D. Yao, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 1005.
- [2] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, *J. Phys. Chem.* 17 (1988) 513.
- [3] D. Choi, O-Mi. Lee, S. Yu, S.W. Jeong, *J. Hazard. Mater.* 184 (2010) 308.
- [4] K.M. Parida, Sujata Mallick, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 279 (2008) 104.
- [5] Y.S.S. Wan, K.L. Yeung, A. Gavriilidis, *Appl. Catal. A: Gen.* 281(2005) 285.
- [6] Y. Guo, X. Wang, X. Zhang, Y. Wang, H.Liu, J. Wang, J. Qiu, K.L. Yeung, *Catal. Today* 156 (2010) 282.
- [7] C.B. Liu, Z. Zhao, X.G. Yang, X.K. Ye, Y. Wu, *Chem. Commun.* (1996) 1019.
- [8] R. Niessen, D. Lenoir, P. Boule, *Chemosphere* 17 (1988) 1977.
- [9] Z.H. Fu, J.H. Chen, D.L. Yin, D.H. Yin, L.X. Zhang, Y.Y. Zhang, *Catal. Lett.* 66 (2000) 105.
- [10] J-S. Choi, S-S. Yoon, S-H. Jang, W-S. Ahn, *Catal. Today* 111 (2006) 280.
- [11] H. Liu, G. Lu, Y. Guo, Y. Guo, J.Wang, *Nanotechnology* 17 (2006) 997.
- [12] H.Liu, G.Lu, Y.Guo, Y.Guo, J.Wang, *Micropor. Mesopor. Mater.* 108 (2008) 56.
- [13] L.Wang, A. Kong, B. Chen, H. Ding, Y. Shan, M. He, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 230 (2005) 143.
- [14] S. Raya, S. F. Mapolie, J. Darkwa, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 267 (2007) 143.
- [15] I.Sobczak, M. Ziolek, M. Renn, P. Decyk, I. Nowak, M. Daturi, J.C. Lavalley, *Micropor. Mesopor. Mater.* 74 (2004) 23.
- [16] M.E.L. Preethi, S. Revathi, T. Sivakumar, D. Manikandan, D. Divakar, A.V. Rupa, M. Palanichami, *Catal. Lett.* 120 (2008) 56.
- [17] M.N. Timofeeva, M.E. Malyshev, V.N. Panchenko, A.N. Shmakov, A.G. Potapov, M.S. Melgunov, *Appl. Catal. B: Environ.* 95 (2010) 110.
- [18] S. Shylesh, T. Radhika, K. Sreeja Rani, S. Sugunan, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 236 (2005) 253.
- [19] J.A. Martens, Ph. Buskens, P.A. Jacobs, *Appl. Catal. A.* 99 (1993) 7.
- [20] M.N. Timofeeva, Z. Hasan, A.Y. Orlov, V.N. Panchenko, Y.A. Chesalov, I.E. Soshnikov, S.H. Jhung, *Appl. Catal. B: Environ.* 107 (2011) 197.

- [21] C. Wu, Y. Kong, F. Gao, Y. Wu, Y. Lu, J. Wang, L. Dong, *Micropor. Mesopor. Mater.* 113 (2008) 163.
- [22] M.M. Mohamed, N.A. Eissa, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 1993.
- [23] Q. Liu, J. Yu, Z. Wang, P. Wang, T. Wu, *React. Kinet. Catal. Lett.* 73 (2001) 179.
- [24] M. Luechinger, A. Kienhofer, G.D. Pirngruber, *Chem. Mater.* 18 (2006) 1330.
- [25] D.T. Phuong, N.T. Vuong Hoan, L.G. Hy, H. Yen, D.C. Thang, B.T. Hai Linh, T.T. Kim Hoa, H.V. Thang, V.A. Tuan, *Smart Materials, Proc. SPIE* . 7267 18 (2008) 1.
- [26] K. M. Parida, S. Singha, P. C. Sahoo, *Catal. Lett.* 136 (2010) 155.
- [27] C. Liu, Y. Shan, X. Yang, X. Ye, Y. Wu, *J. Catal.* 168 (1997) 35.
- [28] C.W. Lee, D.H. Ahn, B. Wang, J.S. Hwang, S-E. Park, *Micropor. Mesopor. Mater.* 44-45 (2001) 587.
- [29] Y. Zhang, F. Gao, H. Wan, C. Wu, Y. Kong, X. Wu, B. Zhao, L. Dong, Y.Chen *Micropor. Mesopor. Mater.* 113 (2008) 393.
- [30] Y. Du, Y.Yang, S. Liu, N. Xiao, Y. Zhang, F.S. Xiao, *Micropor. Mesopor. Mater.* 114 (2008) 250.
- [31] K. Bachari, M. Lamouchi, *J. Clust. Sci.* 20 (2009) 573.
- [32] S. Jiang, Y. Kong, J. Wang, X. Ren, Q. Yan, *J. Porous. Mater.* 13 (2006) 341.
- [33] J.N. Park, J. Wang, K. Y. Choi, W.Y. Dong, S.I. Hong, C.W. Lee, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 247 (2006) 73.
- [34] A. Vinu, T. Krithiga, N. Gokulakrishnan, P. Srinivasu, S. Anandan, K. Ariga, V. Murugesan, V.V. Balasubramanian, T. Mori, *Micropor. Mesopor. Mater.* 100 (2007) 87.
- [35] H. Xin, J. Liu, F. Fan, Z. Feng, G. Jia, Q. Yang, C. Li, *Micropor. Mesopor. Mater.* 113 (2008) 231.
- [36] Y. Han, X.Meng, H.Guan, Y.Yu, L. Zhao, X.Xu, X. Yang, S. Wu, N. Li, F.S. Xiao, *Micropor. Mesopor. Mater.* 57 (2003) 191.
- [37] V.N. Sapunov, V.N. Litvintsev, I.Y. Mikhailyuk. *Kinet. Catal.* 39 (1998) 339.
- [38] Z. Fu, J. Chen, D. Yin, D. Yin, L. Zhang, Y. Zhang, *Catal. Letters* 66 (2000) 105.
- [39] L. Wang, A. Kong, B. Chen, H. Ding, Y. Shan, M. He, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 230 (2005) 143.
- [40] R.A. Sheldon, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 66 (1991) 33.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail s'inscrit dans le cadre du traitement des eaux contaminées par des polluants organiques en l'occurrence le phénol. Nous avons étudié l'oxydation du phénol en milieu aqueux dilué par H_2O_2 dans des conditions douces de température et de pression en présence de deux séries de catalyseurs Métal de transition-silicate mésoporeux.

La première série de catalyseurs est constituée des matériaux M-HMS (M : Fe, Ni et Mn) et la deuxième par les matériaux Fe-silicate mésoporeux (silicate : SBA-15, FSM-16 et JLU-15).

Nous avons également étudié l'hydroxylation du phénol par H_2O_2 sur ces catalyseurs. Les principaux produits de cette réaction sont le dihydroxybenzene (CAT+HQ), produits secondaires de la réaction d'oxydation.

Caractérisations des catalyseurs

Les caractérisations physico-chimiques telles que la diffraction des rayons X et la technique d'adsorption-désorption d'azote ont montré une structure mésoporeuse des différents matériaux. La formation de l'oxyde ferrique pour tous les matériaux à base de fer est confirmée par la spectroscopie UV-visible à réflexion diffuse et par DRX. La spectroscopie IR et UV-visible à réflexion diffuse ont confirmé pour l'ensemble des solides l'incorporation de l'hétéroatome par la formation de la liaison M-O-Si. La technique MEB a mis en évidence une morphologie sous forme de particules agglomérées pour tous les catalyseurs à base de fer.

Oxydation catalytique du phénol par H_2O_2

Les tests préliminaires en oxydation du phénol par H_2O_2 en présence des catalyseurs M-HMS ont permis d'ajuster le pH initial du milieu réactionnel à la valeur de 3.4 et de sélectionner le catalyseur Fe-HMS. Les catalyseurs Ni-HMS et Mn-HMS sont inactifs dans les conditions opératoires de la réaction.

Le recyclage du matériau Fe-HMS montre une faible perte de son activité avec un taux de relargage du fer en solution de 4.3% après ajustement du pH du mélange réactionnel à 3.4. L'examen des propriétés texturales de Fe-HMS après le premier cycle montre une réduction de la microporosité et une diminution d'environ 32% et 29% du volume total poreux et de la

surface spécifique respectivement. Le procédé de régénération du catalyseur doit être optimisé afin de libérer plus de porosité et améliorer l'efficacité du matériau avant sa réutilisation.

Les catalyseurs Fe-JLU-15, Fe-FSM-16 et Fe-SBA-15 sont actifs en oxydation du phénol mais leur stabilité en milieu aqueux après 4h de réaction est différente. Fe-SBA-15 est le catalyseur le moins stable avec un taux de relargage du fer en solution de 19%. En effet, le fer dissout peut contribuer à l'oxydation en phase homogène du phénol et augmenter ainsi l'activité du catalyseur. En présence de Fe-SBA-15, le pH initial est de 2.85, c'est pourquoi l'ajustement du pH n'a pas été effectué.

L'ajustement du pH de la solution à 3.4 en présence des matériaux Fe-FSM-16 et Fe-JLU-15 augmente considérablement leur activité catalytique en oxydation du phénol. Le taux de fer passé en solution est respectivement de 5 et 13% en présence des matériaux Fe-JLU-15 et Fe-FSM-16.

Le recyclage de Fe-JLU-15 dans trois cycles consécutifs a montré que le matériau préserve son activité. Une baisse de 17.11% de son activité après le 3^{ème} cycle est notée avec un faible taux de solubilisation du fer. La spectroscopie UV-visible à réflexion diffuse et la microscopie électronique à balayage couplée à une analyse dispersive en énergie (EDS) de ce matériau après le premier cycle d'oxydation, ont montré une migration du fer du réseau silicaté vers la surface. Le procédé de régénération des catalyseurs doit être optimisé afin d'améliorer leur efficacité en oxydation du phénol par H_2O_2 en milieu aqueux dilué.

Hydroxylation catalytique du phénol par H_2O_2

Les tests catalytiques en hydroxylation du phénol par le peroxyde d'hydrogène sont réalisés en milieu aqueux dans les conditions douces de température et de pression (313K, 1atm) sur les matériaux M-HMS et Fe-silicate mésoporeux en présence de 1g/L de catalyseur et un rapport molaire PhOH: H_2O_2 de 1:2.

Les matériaux Ni-HMS et Mn-HMS sont inactifs en hydroxylation du phénol, seul Fe-HMS est actif et sélectif en dihydroxybenzene (CAT et HQ) avec une prédominance de l'hydroquinone. Des traces de benzoquinone ont été détectées après 2 heures de réaction suite à l'oxydation de l'hydroquinone.

L'ensemble des catalyseurs Fe-silicate mésoporeux sont actifs et sélectifs en dihydroxybenzene en hydroxylation du phénol avec une distribution différente des produits

pour les trois matériaux. Fe-JLU-15 est sélectif en catéchol ($CAT/HQ > 1$) alors que les matériaux Fe-FSM-16 et Fe-SBA-15 sont sélectifs en hydroquinone. La benzoquinone n'a pas été détectée pour les trois catalyseurs.

Les tests de recyclage ont été réalisés sur les matériaux Fe-JLU-15 et Fe-FSM-16. Le recyclage direct du catalyseur utilisé affecte son activité et sa sélectivité en présence des deux matériaux. Le recyclage après lavage et séchage des matériaux utilisés montre une sélectivité en dihydroxybenzène de 80.18% en présence de Fe-JLU-15 et de 67.86% en présence de Fe-FSM-16. Le recyclage de Fe-JLU-15 montre que la sélectivité en dihydroxybenzène évolue différemment sur le catalyseur frais et utilisé. Fe-JLU-15 frais est sélectif en catéchol alors qu'en présence de Fe-JLU-15 utilisé, une para sélectivité a été observée. Cette para sélectivité peut être liée à l'adsorption des réactifs et des produits à la surface du catalyseur ce qui facilite la diffusion de l'isomère le plus petit.