



Faculté des Sciences de l'Ingéniorat

Année 2016

Département de Génie des Procédés

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT**

**Synthèse et Caractérisation de Catalyseurs à Base de Montmorillonite Pontée par
des Polyoxométallates de Type Keggin :
Application à l'Oxydation Ultime des Matières Organiques dans l'Eau**

Option :

Génie Chimique

Par

Salim KOURAICHI

DIRECTEUR DE THESE : **SAMAR Mohamed El Hadi** **Professeur** **Université BM - Annaba**

DEVANT LE JURY

PRESIDENT :	HAMDAOUI Oualid	Pr	Université BM - Annaba
EXAMINATEURS :	DERRADJI Ahmed	Pr	Université BM - Annaba
	BACHARI Khaldoun	D.R	CRAPC - Bou Ismaïl
	CHIKHI Mustapha	MCA	Université de Constantine 3
	MEROUANI Slimane	MCA	Université de Constantine 3

REMERCIEMENTS

Je remercie le bon Dieu qui ma orienté au chemin du savoir et les portes de la science. Je tiens à remercier vivement tous ceux qui mon aide à l'élaboration de ce thèse ; Je pense particulièrement à :

- *Monsieur le Pr. SAMAR Mohamed El-Hadi, mon directeur de thèse, qui ma accompagnée tout au long de mon travail, pour son écoute attentive et ses précieux conseils qui ma orienté et amélioré mon travail.*

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur Pr. HAMDAROU Oualid, pour l'honneur qu'il me fait en président ce Jury.

- *Aux membres de jury qui ont accepté de valider mon travail.*
- *Ainsi qu'à tous les professeurs de Département de Génie des Procédés qu'on a eu tout au long de mon cycle d'étude.*

Enfin, je remercie toute personne qui mon aide de près ou de loin à la réalisation de cette thèse.

Résumé

De nouveaux catalyseurs hétérogènes ont été préparés en utilisant de la bentonite naturelle algérienne issue de la région de Mostaganem. Les Montmorillonites pontées par polyoxométalates ont été synthétisés avec succès par un processus d'échange ionique.

Les propriétés structurales et texturales des matériaux calcinés ont été déterminées par techniques d'investigation : Tous les échantillons ont été caractérisés par : Spectrométrie de fluorescence X à réflexion totale (TXRF), diffraction des rayons X (XRD), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), analyse d'adsorption-désorption de N₂ et l'analyse thermogravimétrique (ATG). Ces matériaux synthétisés ont présenté une augmentation de la surface spécifique, du volume des pores et de la stabilité thermique et mécanique, la structure du polyoxométalates de Keggin étant conservée après l'introduction dans l'espace interlamellaire de la Montmorillonite.

Les catalyseurs à base de Montmorillonite pontée par polyhydroxométallate de type keggin (Al_xM_y (OH)_z) ont été utilisés comme catalyseur hétérogène pour la destruction du méthyl parathion par le procédé d'oxydation catalytique les procédés d'oxydation catalytique hétérogène en présence peroxyde d'hydrogène (POCH) dans l'eau. La minéralisation complète du méthyl parathion est obtenue en utilisant la réaction de POCH, ce qui conduit à la formation du CO₂, H₂O et des ions inorganiques (PO₄³⁻, SO₄²⁻, NO₂⁻ et NO₃⁻) en tant que produits finaux alors que le pourcentage du COT atteint est d'environ 99%. Le procédé Sono-POCH a dégagé des résultats prometteurs pour la dégradation du méthyl parathion par rapport au procédé POCH.

Les catalyseurs à base de Montmorillonite pontée par polyoxométallate de type keggin (PW₁₂, PMo₁₂) et imprégné par 1% en poids de Pd est utilisé en tant que catalyseur pour d'hydrodéchloration en phase aqueuse (HDC) et d'oxydation catalytique par peroxyde d'hydrogène (POCH) de 4-chlorophénol (4-CPhOH). Les catalyseurs qui contiennent du Pd ont montré une forte activité dans le procédé HDC permettant la déchloration complète du 4-CPhOH dans des conditions opératoires standard (25°C, 1 atm). La combinaison des procédés HDC et POCH présente certains avantages dans la dégradation complète du 4-CPhOH et l'élimination du phénol, ainsi un haut pourcentage de minéralisation COT est atteint et qui est évalué à environ 65%. Il en résulte que les Pd Mt-POM ont montré une application potentielle dans la combinaison HDC et POCH pour la destruction du 4-CPhOH conduisant par la suite à leur élimination complète. La combinaison du HDC et POCH utilisant ce type de catalyseurs peut être une technologie alternative viable à l'évolution actuelle pour la destruction de 4-CPhOH dans les eaux usées.

Mots clé : Bentonite, Montmorillonites, Catalyseurs, Polyoxométalate, Oxydation catalytique, Peroxyde d'hydrogène, Polymétallique.

Abstract

New heterogeneous catalysts based on pillared clays were prepared using natural clay from Mostaganem region in Algeria. The pillared clays materials containing polyoxometalates were successfully synthesized via exchange process, being the structure of the keggin polyoxometallates preserved after introducing in the interlayer space of Montmorillonite catalysts.

The textural and structural properties of the materials calcined have been studied using total reflection X-ray fluorescence (TXRF), X-ray diffraction (XRD) Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), N₂ adsorption-desorption analysis and thermogravimetric analysis (TGA). These materials showed increased surface area, pore volume and thermal and mechanical stability.

Pillared Clays by Keggin polyhydroxometalates (Al_xM_y (OH)_z) were used as a heterogeneous catalyst for the destruction of methyl parathion by the catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) process in water. The complete mineralization of methyl parathion is achieved by using heterogeneous CWPO, leading to formation of CO₂, H₂O and inorganic ions (PO₄³⁻, SO₄²⁻, NO₂⁻ and NO₃⁻), as final products and the percentage TOC reached is about 99%.

The Sono-CWPO process showed promising results for the degradation of methyl parathion when compared with the CWPO process. Therefore the Sono-CWPO process can be a viable alternative technology to the existing methods for treating methyl parathion in wastewater.

This bentonite was pillared by Keggin polyoxometalates containing Mo (Pd Mt-PMo) or W (Pd Mt-PW) and impregnated by 1 wt% Pd to be used as catalysts for aqueous phase hydrodechlorination (HDC) and catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of 4-chlorophenol (4-CPhOH). Pd catalysts showed high activity in the HDC of aqueous 4-CPhOH allowing its complete dechlorination at mild operating conditions (25°C, 1 atm). The combination of HDC and CWPO shows some advantages as the complete 4-CPhOH and phenol removal as well as a high level of mineralization. The Pd Mt-PMo pillared clay gave rise to higher catalytic activity than Pd Mt-PW for 4-CPhOH removal and H₂O₂ decomposition. The higher activity of the first one for CWPO suggests that this catalyst favors the generation of OH[·] radicals at the mild operating conditions employed. The combination of HDC and CWPO using this kind of catalysts can be a viable alternative technology to the current processes for the removal of 4-CPhOH in wastewater.

Key words: Bentonite, Montmorillonite, Catalysts, Catalytic oxidation, Methyl parathion, Hydrogen peroxide, Polymetallic.

ملخص

تم إعداد محفزات جديدة صلبة باستخدام البنتونايت الطبيعي الجزائري من منطقة مستغانم المحفزات المصنعة هي عبارة عن مواد المونتموريونيت التي تحتوي على ركائز متعدد المعادن تم تصنيعها بنجاح من خلال عملية التبادل الأيوني. تم دراسة الخصائص التكوينية والتركيبية الهيكلية للمواد الصلبة بعد عملية التكليس في درجة حرارة عالية.

من خلال استخدام تقنية الفلورة بالأشعة السينية، (XRF) و حيود بالأشعة السينية (XRD) تحويل فورييه الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR)، تحليل الامتزاز-الامتزاز لنتروجين والتحليل الوزني الحراري (TGA). نتائج التحاليل بينت أن هذه المواد المصنعة أظهرت زيادة في مساحة السطح، حجم المسام والاستقرار الحراري والميكانيكي. وتم الحفاظ على البنية الهيكلية لنموذج Keggin بعد إدراجه بين صفحات المونتموريونيت.

وأظهرت المونتموريونيت التي تحتوي على متعدد المعادن keggin (AlxMy (OH) عند استخدامها كمحفزات غير متجانسة لازالة ميثيل الباراثيون بتقنية الأكسدة المحفزة مع بيروكسيد الهيدروجين في المياه (POCH) فعالية عالية تم الحصول على التمدن الكامل للميثيل الباراثيون باستخدام POCH ، الأمر الذي يؤدي إلى تحوله إلى نواتج نهائية CO₂، H₂O، والأيونات غير العضوية (PO₄³⁻، SO₄²⁻، NO₂- NO₃-)، و نسبة ازالة المواد العضوية TOC وصلت حوالي 99%. وقد أظهرت عملية اتحاد تقنية الموجات فوق صوتية بتقنية POCH نتائج واعدة لتحلل ميثيل الباراثيون أسرع وأكثر فعالية من تقنية POCH منفردة.

محفزات المونتموريونيت التي تحتوي على متعدد المعادن من نوع (PMo12، PW12) keggin والتي تحتوي على 1% من البالاديوم عند استخدامها كمحفزات غير متجانسة في عملية الهدرجة في الوسط المائي (HDC) و الأكسدة المحفزة مع بيروكسيد الهيدروجين المحفزات أظهرت نشاط وفعالية في عملية HDC لإزالة الكلور التام من 4-CPhOH- تحت ظروف التشغيل القياسية (25 °C، 1 ض.ج).

تقنية إدماج HDC و POCH له مزايا جيدة في إزالة 4-CPhOH- و الفينول، وإزالة نسبة عالية من المواد العضوية TOC تمدن حوالي 65%. وهكذا، أظهرت المحفزات التي تحتوي على متعدد المعادن من نوع (PMo12، PW12) و 1% وزنا من البالاديوم فعالية في تطبيق طريقة الجمع HDC و POCH لتدمير 4-CPhOH- مما يؤدي إلى ازالته نهائيا. ان استخدام هذا النوع من المحفزات في مزيج من الطرائق HDC و POCH يمكن أن تكون تكنولوجيا بديلة ذات جدوى وفعالية لتدمير 4-CPhOH- في المياه الملوثة .

الكلمات الدالة المفتاحية: البنتونايت، المونتموريونيت، محفزات، أكسدة محفزة، ميثيل الباراثيون، بيروكسيد الهيدروجين، متعدد المعادن.

Table des matières

Remerciements	I
Résumé	II
Abstract	III
ملخص	IV
Table des matières	V
Liste des figures.....	IX
Liste des tableaux	XIII
Liste des abréviations	XV
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Généralités sur les polyoxométallates

I.1.1. Définition et formation.....	4
I.1.2. Structures des polyoxométallates	5
I.1.3. Structure de Keggin (M/X = 12/1).....	8
I.1.4. Propriétés acido-basiques des polyoxométallates	10
I.1.5. Propriétés oxydoreductrices des polyoxométallates	11
I.1.6. Catalyse par les polyoxométallates.....	12

I.2. Structure et propriétés chimiques des argiles

I.2.1.1. Formule de La Montmorillonite	14
I.2.1.2. Microstructure.....	16
I.2.2. Caractéristiques physiques des montmorillonites	17
I.2.2.1. La capacité d'échange cationique	17
I.2.2.2. La Propriétés de gonflement, rôle du cation compensateur	18
I.2.3. Les catalyseurs à base d'argiles pontées	20
I.2.3.1. Généralités sur les argiles pontées... ..	20

I.3. Les procédés d'oxydation avancée

I.3.1. Oxydation catalytique pour le traitement des polluants organiques	25
I.3.2. Oxydation Catalytique par le peroxyde d'hydrogène	26

I.4. Utilisation des ondes ultrasons

I.5. Hydrogénation catalytique.....	28
--	-----------

Chapitre II : Synthèse et caractérisations des catalyseurs

II.1. Préparation des catalyseurs d'argiles pontées.....	36
II.1.1. Purification de Bentonite et préparation de la montmorillonite sodique.....	36
II.1.2. Synthèse des catalyseurs à base de Montmorillonite pontées par polyhydroxométallate de type keggin ($Al_xM_y(OH)_z$)	38
II.1.2.1. Préparation des Solutions polyhydroxocation... ..	38
II.1.2.2. Intercalation du complexe Al_xM_y dans la Montmorillonite.....	40
II.1.2.3. Calcination des matériaux.....	41
II.1.2.4. Imprégnation des catalyseurs.....	41
II.1.3. Synthèse des catalyseurs à base de Montmorillonite pontées par polyoxométallate de type keggin (PW_{12}, PMo_{12})	42
II.1.3.2. Préparation des catalyseurs.....	42
II.1.3.3. Calcination des matériaux.....	42
II.1.3.4. Imprégnation des catalyseurs.....	44
II.2. Méthodes et techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des catalyseurs synthétisés	
II.2. 1. Diffraction des rayons X (DRX).....	45
II.2. 2. Analyse élémentaire par fluorescence X (XRF)	46
II.2. 3. Spectrométrie de fluorescence X à réflexion totale (TXRF)	46
II.2. 4. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	47
II.2. 5. Mesures texturales	48
II.2.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)	49
II.2.7. Capacité d'Echange Cationique (CEC)	49

Chapitre III : Discussion des résultats de la caractérisation des différents catalyseurs synthétisés

III.1. Discussion des résultats de la caractérisation des catalyseurs à base de Montmorillonite pontée par polyhydroxométalate de type Keggin ($Al_xM_y(OH)_z$)	
III.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)	52
III.1.2. Analyse élémentaire des matériaux	55
III.1.3. Mesures texturales	57
III.1.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	60
III.1.5. Capacité d'Echange Cationique (CEC)	64

III.2. Discussion des résultats de la caractérisation des catalyseurs à base de Montmorillonite pontées par polyoxométallate de type keggin (PW₁₂, PMo₁₂)

III.2.1. Analyse élémentaire par fluorescence X à réflexion totale (TXRF)	66
III.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	67
III.2.3. Analyse thermique.....	70
III.2.4. Mesures texturales	73

Chapitre IV: Applications des catalyseurs synthétisés dans les procédés d'oxydation catalytique hétérogène

IV.1. Techniques analytiques utilisées	79
IV.1.1 Analyse par chromatographie liquide à haute performance (HPLC)	79
IV.1.2. Chromatographie en phase gazeuse	81
IV.1.3. Analyse par chromatographie ionique	81
IV.1.4. Analyse du carbone organique total (COT)	83
IV.1.5. Dosage du peroxyde d'hydrogène par la méthode colorimétrique au titane	84
IV.1.6. Propriétés physico-chimique des polluants étudiés.....	84
IV.1.6.1. Méthyl parathion	84
IV.1.6.2. 4-Chlorophénol	86
IV.2. Applications et activités catalytiques des montmorillonites pontées par polyhydroxométalate pour l'élimination du méthyl parathion par les procédés d'oxydation catalytique hétérogène (POCH)	
IV.2.1. Activités catalytiques	89
IV.2.1.1. Procédé d'oxydation catalytique hétérogène en présence du peroxyde d'hydrogène (POCH).....	89
IV.2.1.2. Procédé Sono-POCH.....	90
IV.2. 2. Analyse chimique.....	91
IV.2.3. Performance catalytique.....	92
IV.2.4. Etude de la minéralisation du MP	93

IV.3. Applications et activités des Catalyseurs à base de polyoxométallate dans les procédés d'hydrogénation (HDC) et d'oxydation (POCH)

IV.3.1. Activité catalytique	103
IV.3.2. Performance catalytique.....	105
IV.3.3. Étude de la minéralisation des polluants étudiés	110
IV.3.4. Identification et suivi des intermédiaires au cours de l'oxydation du 4-CPhOH et du PhOH	112
IV.3.5. Etudes de la cinétique de la décomposition de peroxyde d'hydrogène	114
Conclusion générale	122

Liste des figures

Figure	Titre	Page
I-1	Formation des polyanions	4
I-2	Différentes structures des hétéropolyanions	7
I-3	Structure dite de type Keggin	9
I-4	Les différents isomères de l'anion $(XM_{12}O_{40})^{n-}$	10
I-5	Les protons acides des hétéropolyacides : (a) HPA en solution ; (b)-HPA à l'état solide hexahydraté ; (c)-HPA à l'état solide bihydraté	10
I-6	Domaines d'utilisation industriels de la montmorillonite	13
I-7	Représentation de la structure cristalline d'une smectite hydratée et représentation simplifiée des tétraèdres et octaèdres	15
I-8	Représentation des sites hexagonaux autour des cations formés par les oxygènes	15
I-9	Structure multi-échelle de la montmorillonite	16
I-10	Représentation schématique des différents ordres d'organisation des feuillets de smectite de l'état sec aux suspensions diluées puis concentrées	19
I-11	Protocole générale de pontage	21
I-12	Structure du polycation $[(AlO_4)Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$	21
II-1	Carte de localisation de l'argile utilisée dans cette étude	35
II-2	Schéma du procédé de préparation de la Montmorillonite sodique	37
II-3	Représentation schématique des étapes mises en jeu dans la technique de pontage des Montmorillonites	41
II-4	Protocole suivi pour la calcination des Mt-POM	43
II-5	Représentation schématique des étapes mises en jeu dans la technique de pontage des Montmorillonites par polyoxometallate de type keggin	43
II-6	Diffractomètre PANalytical: XPERT-PRO	45

II-7	Spectromètre de fluorescence X (XRF) (PW4025 MiniPal)	46
II-8	Spectromètre de fluorescence X à réflexion totale (TXRF) BRUKERS2 PICOFOX	47
II-9	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP- MS)	47
II-10	Spectromètre Jasco FT/IR-4200	47
II-11	Quantachrome Nova	47
II-12	Mettler-Toledo TGA/SDTA 85 ^e	48
III-1	Diffractogramme de la Bentonite naturelle de Mostaganem	52
III-2	Diffractogrammes RX de la Bentonite naturelle et de la Montmorillonite Sodique	53
III-3	Diffractogrammes RX de la Montmorillonite Sodique et les Montmorillonites 54 pontées	57
III-4	Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ sur la bentonite naturelle et les catalyseurs (Mt-Fe/Al, Mt-Co/Al, Mt-Cu/Al, Mt-Fe.Cu/Al)	58
III-5	Isothermes d'adsorption-désorption du N ₂ sur la bentonite naturelle et les catalyseurs (Mt-Na, Mt-Ni.Ga/Al, Mt-Ni /Al, Pd Mt-Ni /Al, Pd Mt-Ni.Ga/Al)	60
III-6	Distribution des pores selon la méthode BJH des échantillons (Mt-Na, Mt-Ni.Ga/Al, Mt-Ni /Al, Pd Mt-Ni /Al, Pd Mt-Ni.Ga/Al)	61
III-7	Spectres IRTF de Bentonite naturelle et de la montmorillonite sodique	62
III-8	Superposition des spectres d'infrarouge des échantillons de la montmorillonite sodique et les montmorillonites pontées	62
III-9	Spectres IRTF des différentes montmorillonites modifiées	63
III-10	Superposition des spectres d'infrarouge des échantillons de la Mt-Na, HPW, Mt-PW, HPMo, Mt-PMo	68
III-11	Superposition des spectres d'infrarouge des échantillons Mt-Na, CTAB, et des montmorillonites pontées et imprégnée	70
III-12	Courbes d'analyses thermogravimétriques et différentielles de Mt-Na	71
III-13	Courbes d'analyses thermogravimétriques et différentielles de Mt-Na, HPW, HPMo, Mt-PW et Mt-PMo	73
III-14	Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ et Distribution des pores sur bentonite naturelle et les catalyseurs calcinés 2h à 400°C	74
III-15	Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ et Distribution des pores des échantillons calcinés 4h à 400°C.	74

IV-1	HPLC (Varian Prostar)	80
IV-2	GC-MS (Varian Saturn 2200)	81
IV-3	IC Metrohm 850	82
IV-4	TOC (Shimadzu VCSH)	83
IV-5	Photo du réacteur utilisé dans le Procédé POCH	90
IV-6	Photo du réacteur utilisé dans le Procédé Sono-POCH	91
IV-7	L'activité catalytique des montmorillonites pontées dans la dégradation du MP par le procédé hétérogène POCH	92
IV-8	Conversion de TOC par POCH pour la minéralisation du MP [$C_{MP}]_0 = 50 \text{ mg / L}$, [$H_2O_2]_0 = 600 \text{ mg / L}$ [catalyseur] $_0 = 0.5 \text{ g/L}$, $pH_0 = 3$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).	93
IV-9	Effet des sels sur la minéralisation du MP lors du traitement par les procédés POCH avec le catalyseur Mt-Fe.La/Al. ($[C_{MP}]_0 = 50 \text{ mg / L}$; $COT_0 = 35 \text{ mg / L}$; [$Na_2SO_4] = 100 \text{ mg/L}$, [$NaCl] = 100 \text{ mg/L}$).	94
IV-10	La cinétique de la réaction par le POCH pour la minéralisation du MP mesuré par La chromatographie ionique de la solution MP à différents intervalles de temps: 0 (a), 30 (b), 60 (c), 90 (d), (e), 120 mn en présence du catalyseur Mt-Fe.La/Al.	95
IV-11	Spectres GC-MS de la solution initiale de MP et de la solution MP traitée par le POCH après 3h en présence du catalyseur Mt-Fe.La/Al.	96
IV-12	Comparaison des rendements de dégradation du MP par les deux procédés Sono-POCH et POCH seul par les différents catalyseurs (a): MT- Fe / Al, (b): Mt-Co / Al, (c): Mt-Cu / Al, (d) : Mt-Fe.Cu/Al, (e): Mt-Fe.La/Al.	98
IV-13	Procédé de réduction des catalyseurs	104
IV-14	Schéma du montage du test catalytique du procédé HDC	105
IV-15	HDC du 4-CPhOH avec (a) Mt-PW, (b) Mt-PMo, (c) Pd Mt-PW et (d) Pd Mt-PMo ($[4\text{-CPhOH}]_0 = 100 \text{ mg/L}$; [catalyseur] $_0 = 1 \text{ g/L}$; $pH_0 = 6.5$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).	106
IV-16	Etudes de l'adsorption des composés cibles (a) 4-CPhOH, (b) le phénol et (c) cyclohexanone par les catalyseurs testes, ($[composé]_0 = 100 \text{ mg / l}$; $pH_0 = 6,5$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).	107

IV-17	Combinaison des procédés HDC et POCH en présence des catalyseurs (a) pour l'élimination du 4-CPhOH, b) concentration du phénol produite Condition : $[4\text{-CPhOH}]_0 = 100 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 600 \text{ mg/L}$ $[\text{catalyseur}]_0 = 1 \text{ g/L}$, $\text{pH}_0 = 6,5$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	108
IV-18	Combinaison des procédés HDC et POCH en présence des catalyseurs (a) pour l'élimination du 4 CPhOH, b) concentration du phénol produite Condition : $[4\text{-CPhOH}]_0 = 100 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 600 \text{ mg/L}$ $[\text{catalyseur}]_0 = 1 \text{ g/L}$, $\text{pH}_0 = 4$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	109
IV-19	Effet du H_2O_2 sur la minéralisation du 4-CPhOH($[4\text{-CPhOH}]_0 = 100 \text{ mg/L}$; $\text{COT}_0 = 59.2 \text{ mg/L}$) lors du traitement par procédé combiné (HDC-POCH) (a) : $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 300 \text{ mg/L}$, (b) : $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 600 \text{ mg/L}$.	110
IV-20	Conversion de TOC dans la combinaison du procédé (HDC-POCH) pour l'élimination du 4-CPhOH à (a) $\text{pH}_0 = 6,5$ et (b) $\text{pH}_0 = 4$ ($[4\text{-CPhOH}]_0 = 100 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 600 \text{ mg/L}$ $[\text{catalyseur}]_0 = 1 \text{ g/L}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).	111
IV-21	Effet du sel sur la minéralisation du 4-CPhOH($[4\text{-CPhOH}]_0 = 100 \text{ mg/L}$; $\text{COT}_0 = 59.2 \text{ mg/L}$) lors du traitement par le procédé combiné (HDC-POCH) $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 100 \text{ ppm}$, $[\text{NaCl}] = 100 \text{ ppm}$, (a): Na_2SO_4 , (b) NaCl .	112
IV-22	Evolution des concentrations des acides carboxyliques durant la destruction du 4-CPhOH par le procédé combiné (HDC-POCH).	113
IV-23	Figure IV.23: Décomposition du H_2O_2 avec les catalyseurs à base de POM (a) à $\text{pH} = 6,5$ et (b) à $\text{pH} = 4$ ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 600 \text{ mg/L}$; $[\text{catalyseur}]_0 = 1 \text{ g/L}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).	114
IV-24	Décomposition du H_2O_2 avec les catalyseurs à base de POM (a) à $\text{pH} = 6,5$ en présence H_2 et (b) à $\text{pH} = 4$ en présence H_2 ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 600 \text{ mg/L}$; $[\text{catalyseur}]_0 = 1 \text{ g/L}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).	114

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
I-1	Les différentes familles d'hétéropolyanions	6
II-1	Présentation des caractéristiques de la solution pontante (solution polyhydroxoméталate) utilisée pour l'intercalation des piliers	40
III-1	La composition chimique de la bentonite et de la montmorillonite pontée par L'analyse (XRF)	55
III-2	La composition chimique de la bentonite et de la montmorillonite pontée par L'analyse TXRF	56
III-3	Les propriétés texturales des Bentonite naturelle et les catalyseurs synthétisé	59
III-4	Les bandes de vibration de la montmorillonite brute et montmorillonite pontée	63
III-5	Capacité d'échange cationique des montmorillonites modifiées	64
III-6	La composition chimique de la montmorillonite naturelle et pontée par analyse (TXRF)	66
III-7	Les propriétés texturales des Bentonite naturelle et les catalyseurs synthétisé calcinés à 400 °C pendant 2h	74
III-8	Les propriétés texturales des Bentonite naturelle et les catalyseurs synthétisés calcinée à 400 ° C pendant 4h	74
IV-1	Paramètres d'analyse chromatographique utilisés pour les composés étudiés au cours de ce travail	80
IV-2	Les propriétés texturales de Bentonite naturelle et des catalyseurs synthétisés	89
IV-3	Concentration du Fer (mg/L) dans le milieu réactionnel à la fin de chaque test catalytique	99
IV-4	Les propriétés texturales de la Bentonite naturelle et les catalyseurs synthétisés et calcinés pendant 2h à 400 °C	103
IV-5	es carboxyliques détectés lors de la minéralisation du 4-CPhOH et	113

IV-6	H par HDC et POA. Concentration des d'éléments (mg/L) dans le milieu réactionnel (lixiviats) à la fin de chaque essais catalytiques	115
------	--	-----

Liste des abréviations

T	Couche Tétraèdre
O	Couche Octaèdre
CEC	Capacité d'Echange Cationique
Bt	Bentonite
Mt	Montmorillonite
DRX	Diffraction des Rayons X
XRF	Fluorescence des Rayons X
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
BET	Brunauer, Emmett et Teller
BJH	Barrett, Joyner et Halenda
FTIR	Infrarouge à Transformée de Fourier
MET	Microscopie Electronique à Transmission
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
ICDD	International Centre of Diffraction Data
ads	Adsorption
des	Désorption
S_{spec}	Surface spécifique (m^2/g)
POM	PolyOxoMétallate
HPA	HétéroPolyAcide
PW_{12}	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$
PMo_{12}	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
POA	Procédés d'oxydation avancés
POCH	Procédé Oxydation Catalytique Hétérogène en présence de peroxyde d'hydrogène
HDC	Hydrodéchloration Catalytique
FTIR	Infra Rouge à Transformée de Fourier
RMN ^{31}P	Résonance Magnétique Nucléaire du Phosphore
UV	Ultra Violet
HPLC	Chromatographie Liquide à haute Performance
COT	Carbone Organique Total

Introduction générale

Introduction générale

Depuis longtemps, la présence de matières organiques dans les eaux de rejets industriels et agricoles constituait un problème environnemental sévère si elles sont rejetées sans traitement dans le milieu récepteur. Cependant, les stations de traitement biologiques ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables. Même pour l'incinération, les problèmes économiques et surtout écologiques sont discutables. Malgré la disponibilité d'une grande gamme de technologies de traitement, actuellement plusieurs industries ne traitent pas les eaux de rejets correctement. Beaucoup de recherches ont été orientées vers de nouvelles séries de techniques de dégradation de matières organiques plus respectueuses de l'environnement tel que les procédés d'oxydation avancés (POA) et les procédés d'oxydation catalytiques. Une grande attention a été accordée aux procédés d'oxydation catalytiques hétérogènes. Ces derniers conduisent à la dégradation totale (minéralisation) en milieu aqueux des molécules organiques toxiques pour l'homme et pour l'environnement. Particulièrement, les procédés d'oxydation catalytiques hétérogènes utilisant les argiles pontées semblent être plus attractifs et sont en pleine expansion. L'argile qui a été choisie comme précurseur et support dans la synthèse de nos catalyseurs est la montmorillonite obtenue après purification de la bentonite. En Algérie, les réserves de bentonite comptent parmi les plus importantes dans le monde (deux millions de tonnes, (M'zila, Mostaganem). Elles se trouvent dans l'ouest du pays. Cependant, on est appelé à revaloriser cette importante ressource par traitement physico-chimique en vue de leur utilisation dans le domaine de la catalyse. Elle a été choisie dans cette étude en raison de la grande réserve et de sa teneur importante en montmorillonite (65%). Le traitement préliminaire de la bentonite consiste à la débarrasser de toutes les phases cristallines mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques afin d'obtenir la montmorillonite sodique (Mt-Na).

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques (POM) simples ou mixte par échanges cationiques des ions compensateurs (le sodium). Actuellement il est connu que la nature du sel précurseur est primordiale dans le pontage et les intercalaires sont obtenus généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature et la concentration du métal choisi ainsi que de sa méthode de synthèse. Après calcination, les polycations ou polyoxometallates intercalés, en se transformant en piliers sous forme de grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants, confèrent à ces solides une stabilité thermique élevée, une surface microporeuse développée, un grand espace interfoliaire et dotés de propriétés acido-basiques et redox particulières dépendant du type de pontage. Cette nouvelle classe de tamis moléculaire bidimensionnelle a

suscité l'intérêt des chercheurs au cours de ces vingt dernières années. Elle a fait l'objet de plusieurs publications et brevets. Elle a trouvé des applications dans la séparation, l'adsorption et notamment la catalyse hétérogène. Ce solide ressemble à une zéolithe mais toutefois d'après certains travaux, la taille des pores pour ces argiles intercalés est plus grande que celle des zéolithes conventionnelles. Les catalyseurs synthésés et testés dans cette étude sont à base de montmorillonite pontées $Mt-(Al_xM_y(OH)_z)$, par polyhydroxométalates de type Keggin $(Al_xM_y(OH)_z)$ avec M (Fe, Cu, La, Ni, Ga) et des catalyseurs à base de montmorillonite pontées Mt-POM, par polyoxométalate de type Keggin (PW_{12} , PMo_{12}) synthésés au sein de notre laboratoire. Une fois synthésés ces catalyseurs sont caractérisés par différentes techniques à savoir la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse élémentaire par fluorescence à réflexion totale (TXRF), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), l'analyse thermogravimétrique(ATG) et l'analyse thermique différentielle(ATD), les mesures texturales (S_{BET} (m^2/g), V_p (cm^3/g), $d_p(\text{Å})$) ainsi que la capacité d'échange (CEC). Une fois caractérisés ces différents catalyseurs tel que les montmorillonites pontées par polyhydroxométalate Mt- Fe/Al, Mt- Co/Al, Mt- Cu/Al, Mt- Fe.Cu/Al et Mt-Fe.La/Al, ont été testés dans les procédés d'oxydation catalytique hétérogène $Mt-(Al_xM_y(OH)_z)/H_2O_2$, le procédé sonochimique (bain à ultra son) $/H_2O_2$ et la combinaison des procédés sono et oxydation catalytique hétérogène $Mt-(Al_xM_y(OH)_z)/H_2O_2$ dans l'oxydation du méthyl parathion, pesticide organophosphoré très utilisé dans l'agriculture en Algérie. Les montmorillonites pontées Mt-POM, par différents polyoxométalates, tel que Mt-PW, Mt-PMo, Pd Mt-PW, Pd Mt-PMo ont été testés comme catalyseurs dans le procédé d'hydrodéchloration (HDC) seul et combiné avec le procédé d'oxydation catalytique hétérogène $Mt-POM/H_2O_2$, dans le même réacteur avec introduction de deux réactifs H_2 et H_2O_2 en même temps pour l'oxydation du 4-chlorophénol (4-CPhOH). Le Pd a été introduit dans la montmorillonite pontée par imprégnation humide comme phase active dans la procédé HDC pour l'élimination du chlore. Le procédé HDC est une étape primaire avant oxydation qui pourrait éviter la formation des composés chlorés fortement dangereux. Une étude d'adsorption a été réalisée pour mettre en évidence et quantifier les polluants ciblés ainsi que leur intermédiaires, de justifier les résultats et d'expliquer et de confirmer le bilan en carbone. Différentes techniques d'analyses ont été utilisées (chromatographie en phase liquide HPLC, chromatographie en phase gazeuse CG-MS et chromatographie ionique CI, pour déterminer les concentrations des composés organiques et minéraux et leur évolution lors des traitements. L'identification des sous-produits générés lors de l'oxydation de polluants et les teneurs en carbone organique total COT, pendant la minéralisation.

Cette thèse est structurée en quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les polyoxométallates (structures, structure de Keggin, les propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices et la catalyse par les polyoxométallates). De même que les structures et les propriétés physico-chimiques des argiles surtout la bentonite, la montmorillonite et la montmorillonite pontée. Ainsi que les procédés d'oxydation catalytiques hétérogènes. Le deuxième chapitre comporte la préparation des argiles (purification de la bentonite et préparation de la montmorillonite sodique). La synthèse des différents polyhydroxométallates de type Keggin ($Al_xM_y(OH)_z$) et des polyoxométallates de type Keggin (PW, PMo). Ensuite l'intercalation de ces composés dans la montmorillonite et leur calcination afin d'obtenir les catalyseurs désirés c'est à dire stables thermiquement et microporeux. Une fois synthétisés ils sont caractérisés par différentes techniques déjà citées. Le troisième chapitre est consacré à l'interprétation des résultats de la caractérisation. Le quatrième chapitre comporte l'application des catalyseurs obtenus dans les procédés déjà cités dans le but d'oxyder deux polluants ciblés le 4-chlorophénol et le méthyl parathion, ainsi que les techniques utilisées pour suivre l'évolution et l'identification des produits utilisés et des sous- produits générés pendant l'oxydation. Finalement, la conclusion générale synthétisera les principaux résultats obtenus.

Chapitre I :

Généralités sur les polyoxométallates

I.1. Généralités sur les polyoxométallates

I.1.1. Définition et formation

Les polyoxométallates (POM) constituent une famille très étendue de clusters moléculaires métal- oxygène dont les premiers éléments sont connus depuis près de deux siècles [1-3].

Le schéma suivant résume la filiation simple, qui, à partir de la brique élémentaire $[\text{MO}_x]^{n-}$, conduit aux polyanions par polycondensation, à pH contrôlé.

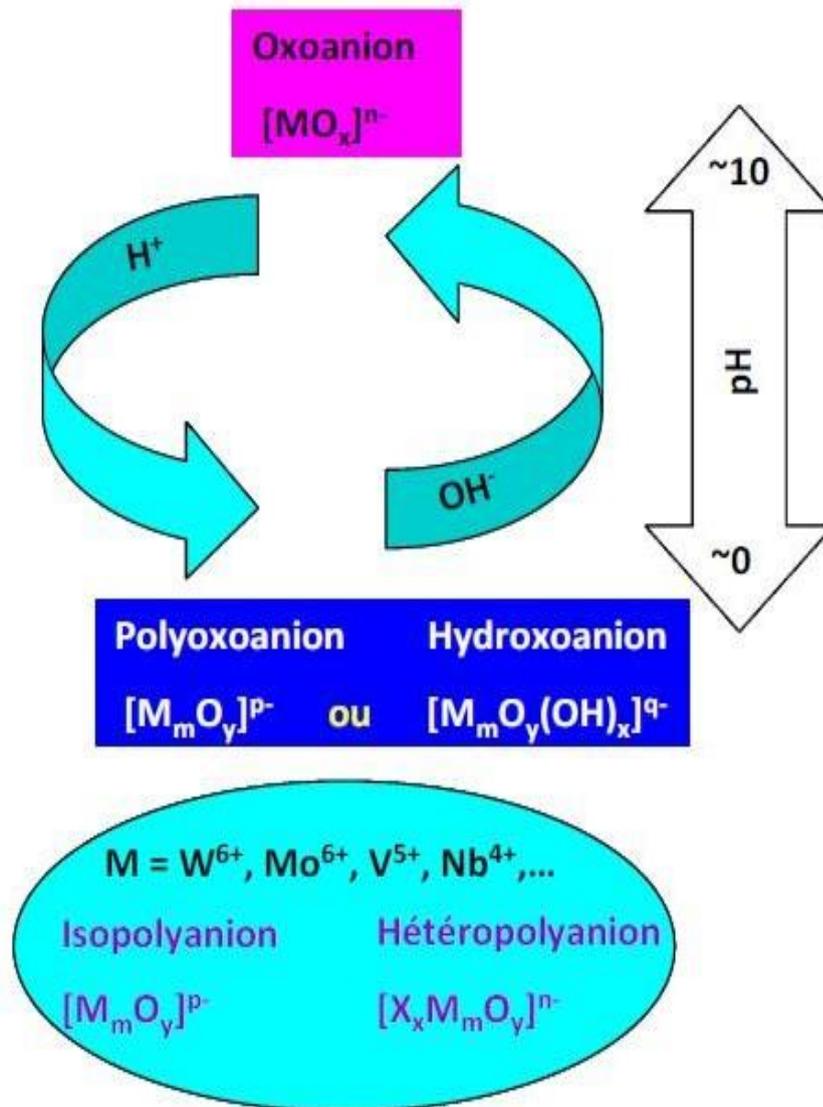


Figure I.1: Formation des polyanions.

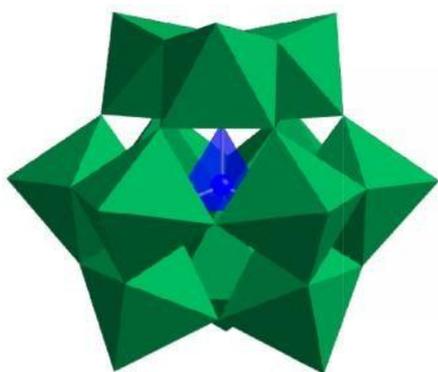
On obtient des isopolyanions (IPAs), de formule $[M_mO_y]^{p-}$, lorsque la condensation a lieu entre des atomes de même nature. Si la condensation a lieu autour d'un atome X de nature différente, on obtient un hétéropolyanion (HPA) de formule $[X_xM_mO_y]^{q-}$ [4-5]. Le métal M représente d'une façon générale l'atome de tungstène, de molybdène, de vanadium, de niobium, etc., dans l'état d'un mélange de ces éléments dans leur plus haut degré d'oxydation. L'hétéroélément X est en général un atome de phosphore, d'arsenic, de silicium ou tout autre élément de transition, ou même un élément non-métallique. Il convient de souligner que l'extrême diversité des POM est, en partie, liée au fait que presque tous les éléments de la classification périodique peuvent y être incorporés. Les polyanions constituent des arrangements thermodynamiquement stables, même si leur formation, surtout dans le cas des composés polytungstiques, est au moins partiellement, contrôlée par la cinétique [6, 7]. Le mécanisme intime de la formation reste mal connu, même dans les exemples où existent des données complètes sur les équilibres. De nombreux facteurs interviennent sur les équilibres en solution, rendant impossible de spécifier les étapes multiples d'une séquence de synthèse comme en chimie organique. En résumé, la formation des POM est souvent décrite comme un auto-assemblage et la découverte de nouveaux polyanions discrets reste un problème d'actualité comme nous le montrerons par la suite. Cependant, il existe une meilleure compréhension des mécanismes de dégradation partielle des polyanions déjà formés ou de leurs transformations en d'autres polyanions. Par exemple, la stratégie classique pour préparer des polytungstates substitués par les métaux de transition est fondée sur la réaction simple de l'ion métallique sur le polyanion lacunaire [8, 9]. La structure du groupe de départ est conservée si la forme lacunaire utilisée est stable dans le milieu réactionnel. On a ainsi pu établir des méthodes rationnelles de synthèses stéréospécifiques de composés substitués à partir de composés lacunaires appropriés [10, 11]. Mais il arrive que la structure du complexe lacunaire précurseur soit modifiée dans le composé final. Remarquons que de nombreuses synthèses de polyanions sont réalisées en milieu aqueux, les solvants non-aqueux, ainsi que la technique hydrothermale ouvrant la voie à de nombreuses variantes.

I.1.2. Structures des polyoxométallates

Un grand nombre de structures différentes peuvent être obtenues en fonction du rapport X/M/O. Les hétéropolyanions sont groupés en famille portant le nom de celui qui a proposé la structure ; dont les plus connus [12, 13] sont regroupés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Les différentes familles d'hétéropolyanions

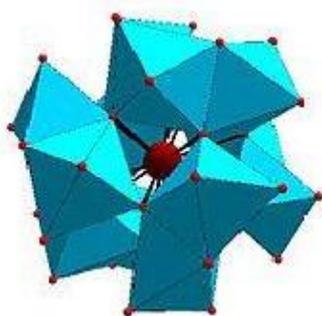
Types	Formule moléculaire	Unités	Type de liaisons	Groupe central
Keggin	$X^{n+}M_{12}O_{40}^{(8-n)-}$	M_3O_{13}	Arête	XO_4
Dawson	$X_2^{n+}M_{18}O_{62}^{(16-2n)-}$	M_3O_{13}	Arête	XO_4
Anderson	$X^{n+}M_6O_{24}^{(12-n)-}$	M_2O_{10}	Arête	XO_6
Waugh	$X^{n+}M_9O_{32}^{(10-n)-}$	M_3O_{13}	Arête	XO_6
Dexter	$XM_{12}O_{42}^{n-}$	M_3O_{13}	Arête	XO_4
Silverton	$X^{n+}M_{12}O_{42}$	M_2O_9	Face	XO_{12}
Lindqvist	$M_6O_{19}^{2-}$	M_3O_{13}	Arête	XO_4



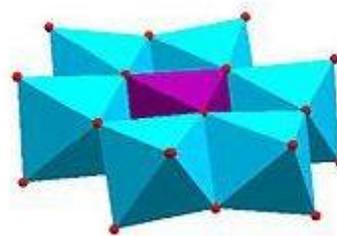
Keggin (M_{12})



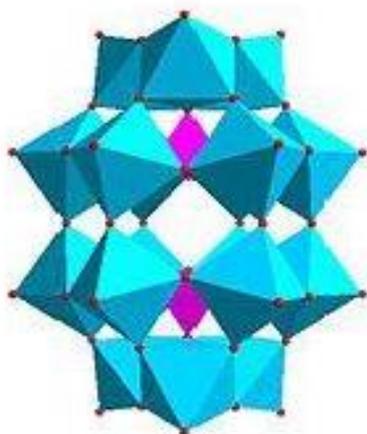
Lindqvist (M_6)



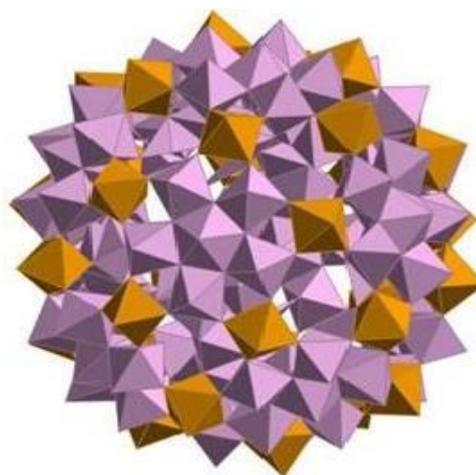
Dexter



Anderson



Dawson (M_{18})



Keplerate (M_{72})

Figure I.2 : Différentes structures des hétéropolyanions

Les polyoxométallates (POM) sont utilisés en catalyse hétérogène pour leurs propriétés acides et oxydo-réductrices. Parmi ces composés, les hétéropolyanions (HPA) $[XM_{12}O_{40}]^{3-}$ de structure Keggin sont particulièrement intéressants car actifs dans l'oxydation sélective des alcanes et alcènes [14]. Par ailleurs, les propriétés des HPA peuvent être modulées dans une large gamme en procédant par substitution (atomes addenda, contre-ions) et fonctionnalisation (greffage) de la structure de Keggin initiale. Malgré une faible stabilité thermique et une faible surface spécifique, les HPA de type Keggin, en particulier les polyphosphotungstates (HPW), connus pour leur forte acidité, leur activité catalytique d'oxydo-réduction, et leur capacité à adsorber des molécules polaires, méritent d'être testés comme catalyseurs pour la réduction des NO_x et d'oxydation ménagée du méthane. Les polyoxométallates peuvent être qualifiés d'oxydes métalliques solubles car ils sont de petits fragments d'oxydes chargés négativement. Parmi leurs propriétés intéressantes, citons leur solubilité dans la plupart des solvants courants, leur résistance à l'oxydation, leur capacité à stocker des électrons et les propriétés électrochromes qui en résultent. Ils ont ainsi trouvé des applications multiples en chimie analytique, en catalyse, en médecine et en sciences des matériaux (conducteurs électroniques, protoniques, capteurs).

I.1.3. Structure de Keggin (M/X = 12/1)

L'arrangement de douze atomes métalliques autour d'un seul hétéroélément (M/X = 12/1) où M est un atome de tungstène, molybdène, ... etc. et X un atome de silicium, de phosphore, de cobalt, ...etc.; forme une famille appelée série de Keggin. Le modèle a été précisé en 1933 par Keggin qui a déterminé la structure de $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ [15] par diffraction des Rayons X sur monocristal. Dans ce modèle, d'une part l'hétéroélément est lié à quatre atomes d'oxygène, formant ainsi un tétraèdre; d'autre part chaque atome métallique est lié à six atomes d'oxygène pour former un octaèdre. Le groupement de trois octaèdres mettant deux à deux une arête en commun forme un groupe trimétallique M_3O_{13} . Ces groupes trimétalliques sont reliés entre eux par deux sommets appartenant à deux octaèdres différents; le sommet commun aux trois octaèdres de groupement M_3O_{13} est lié à l'hétéroélément central. Au total, les quatre groupements M_3O_{13} sont rassemblés autour de l'hétéroélément central et forment le $(XO_4)M_{12}O_{36}$.

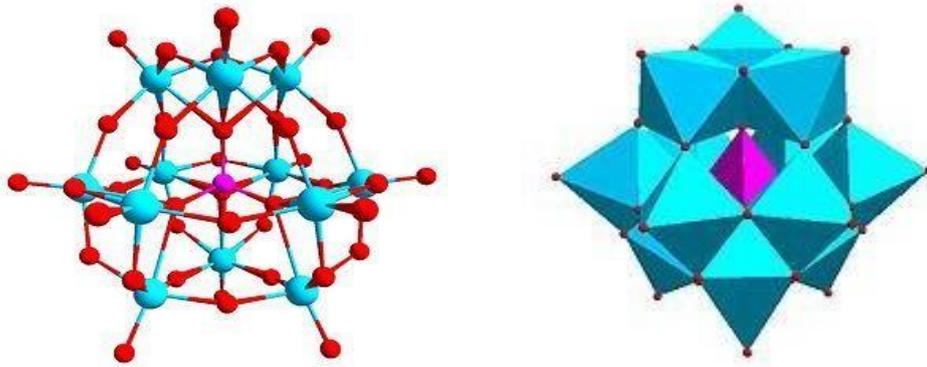
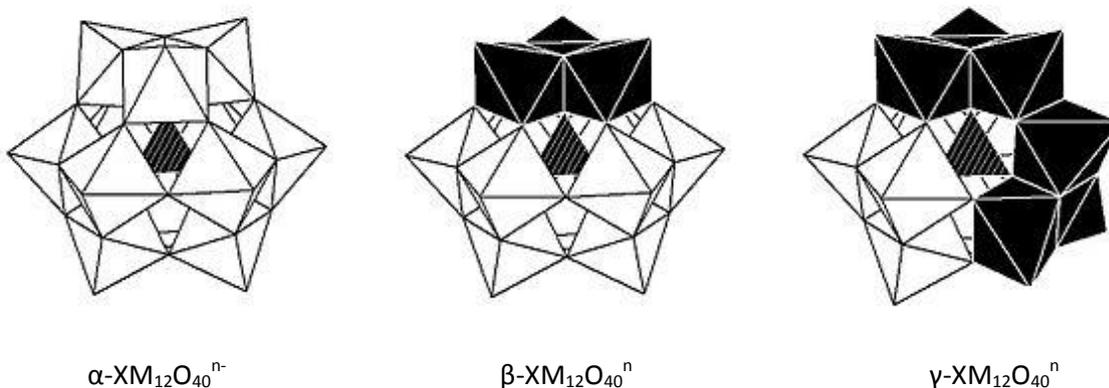


Figure I.3 : Structure dite de type Keggin

L'existence des axes ternaires de symétrie dans la structure de Keggin conduit forcément à différentes rotations possibles donnant ainsi naissance à plusieurs isomères. Cinq structures de type Keggin sont théoriquement possibles mais il y en a actuellement trois qui ont pu faire l'objet d'une synthèse réussie permettant de les isoler. La structure de type Keggin correspond à la formule générale $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$ avec un rapport $M/X=12$ où $M = Mo^{VI}$ ou W^{VI} . Ces composés sont constitués de 12 octaèdres MO_6 arrangés autour d'un tétraèdre central XO_4 . Les octaèdres (MO_6) sont associés par mise en commun d'arrêtes pour former des groupements trimétalliques M_3O_{13} . Ces derniers sont reliés entre eux par les sommets et contiennent des liaisons de pont M-O-M. Il existe a priori quatre isomères possibles (α , β , γ et δ) obtenus par rotation de 60° , 120° et 180° de l'un des octaèdres respectivement [16]. Seul les isomères α et β ont été isolés. L'isomère le plus stable et le plus étudié c'est le α que l'on a représenté sur la Figure I. 4.



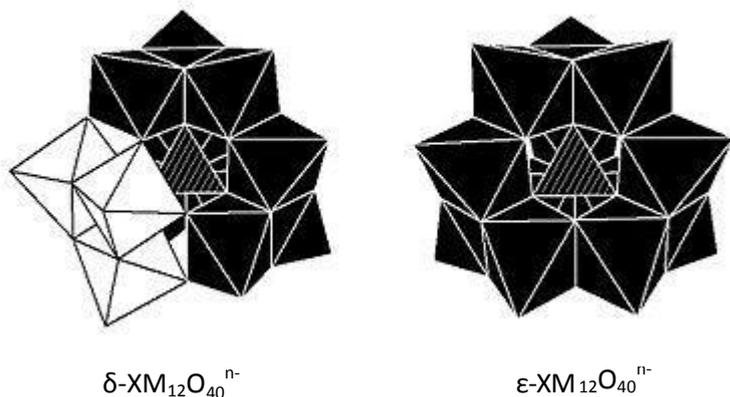


Figure I. 4 : Les différents isomères de l'anion $(\text{XM}_{12}\text{O}_{40})^{n-}$

I.1.4. Propriétés acido-basiques des polyoxométallates

a) Acidité de Brönsted

En solution aqueuse, les hétéropolyacides se comportent comme des acides forts. A l'état solide, les propriétés acido-basiques des hétéropolyanions dépendent de plusieurs facteurs dont la nature de l'atome addenda, de l'hétéroatome et du contre-ion (Figure I.5).

Les protons peuvent être directement les contre-ions; c'est le cas des hétéropolyacides ou des sels acides mixtes. Ils peuvent se former durant la dissociation de l'eau coordonnée ou lors de la réduction des ions métalliques par le dihydrogène.

L'évaluation de l'acidité des POM à l'état solide à l'aide de la fonction de Hammett indique une valeur de l'ordre de -13,2 pour $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, indiquant le caractère super acide de certains composés.

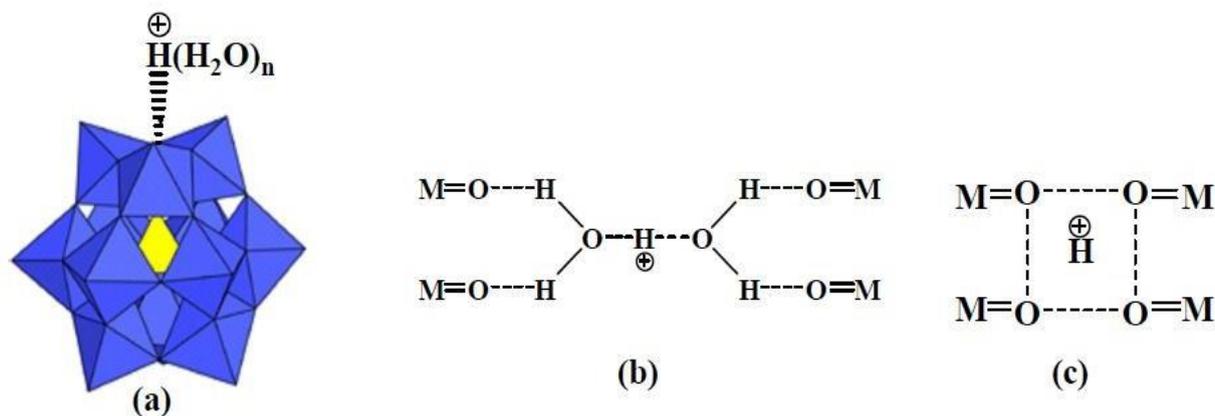


Figure I.5 : Les protons acides des hétéropolyacides : (a) HPA en solution ; (b)-HPA à l'état solide hexahydraté ; (c)-HPA à l'état solide bihydraté

b) Acidité de Lewis

Les cations métalliques constituent potentiellement des sites acides de type Lewis. Il existe classiquement une relation entre le caractère acide et le pouvoir polarisant du cation ; plus le cation est électropositif, plus l'acide est fort.

Les acides polyoxomolybdiques et polyoxotungstiques ont une très forte acidité, supérieure à celle des acides minéraux usuels comme H_2SO_4 , HCl et HNO_3 . Ils sont donc complètement déprotonés dans l'eau. Les sites de protonation ont été identifiés par diffraction de rayons X et de neutrons à l'état solide, et par RMN ^{17}O en fonction du pH de la solution.

I.1.5. Propriétés oxydoreductrices des polyoxométallates

En solution, les polyoxométallates sont des espèces capables d'échanger des électrons en plusieurs étapes multielectroniques réversibles. Le mécanisme de réduction de la structure Keggin peut faire intervenir jusqu'à 6 électrons sans modification notable de la structure primaire. Les propriétés oxydoréductrices ont été très étudiées par des méthodes polarographiques. A l'aide des courbes d'intensité-potentiel, il est possible de visualiser les différentes étapes de réduction ou d'oxydation. La réduction augmente la charge négative de l'anion et par conséquent sa basicité, et s'accompagne d'une protonation comme le montre la réaction ci-dessous :



Les propriétés redox sont fonction, aussi de la nature de l'addenda et de l'hétéroatome. Le potentiel d'oxydoréduction de la première étape de réduction diminue dans l'ordre suivant : $\text{V} > \text{Mo} > \text{W}$.

Les composés de structure de type Keggin réduits sont en général des ions à valence mixte, présentant le même atome métallique à deux degrés d'oxydation différents. Cet état de valence mixte s'accompagne d'une forte mobilité électronique conduisant à l'apparition dans le spectre électronique de transitions de faibles énergies entre 650 et

1200 nm. Des réductions par des agents chimiques ont été étudiées sur $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ comme avec des cations tels que Sn(II) , Ti(III) ou Cr(II) . Le remplacement d'un ou plusieurs atomes de molybdène par le cation métallique est alors observé [17]. Des réductions à partir de métaux comme le cuivre, le fer ou l'aluminium sont possibles car ces métaux présentent des couples redox de potentiels électrochimiques très inférieurs aux potentiels d'oxydoréduction des POM.

I.1.6. Catalyse par les polyoxometallates

Les travaux sur l'activité catalytique des POM sont très nombreux. Des procédés industriels importants utilisent des catalyseurs polyoxométalliques. Ces applications résultent naturellement des propriétés acido-basiques et redox des POM, c'est à dire. que les POM sont des catalyseurs acides au sens de Brønsted, et des catalyseurs d'oxydation. Leur bonne stabilité thermique et leur bonne solubilité surtout dans l'eau (*chimie verte*) contribuent aux bonnes performances. Des articles de revue résument régulièrement les progrès accomplis dans ce domaine [17, 18-19], et il ne me semble pas indispensable de les reproduire ici. Je choisis plutôt d'illustrer avec quelques exemples les potentialités des POM dans le domaine de la catalyse.

Les réactions en phase hétérogène nécessitant des sites acides font généralement intervenir des hétéropolyacides à base de tungstène. En effet, leur forte acidité confère aux hétéropolycomposés une aptitude particulière pour la catalyse de déshydratation, d'alkylation, d'isomérisation et d'acylation. Un des grands domaines de recherche des polyoxométallates en catalyse hétérogène et celui de l'activation des alcanes légers. De nombreuses réactions d'oxydation sont également catalysées par les hétéropolycomposés, notamment les réactions de déshydrogénation et d'oxydéshydrogénation.

I.2. Structures et propriétés chimiques des argiles

Les argiles sont des roches constituées de variétés de minéraux très fins auxquels viennent s'ajouter des minéraux non argileux tels que quartz, minéraux lourds, matières organiques.

Du point de vue chimique, ces minéraux sont des silicates d'alumine qui se présentent sous forme de feuillets. L'empilement de ces feuillets constitue le grain dont la dimension est généralement inférieure à 2 μ m. Les argiles sont classées en différents groupes de minéraux selon l'épaisseur de leurs feuillets.

Groupe de minéraux à 7 Å : Chacun de leur feuillet est constitué d'une couche de cations tétraédriques et une couche de cations octaédriques parmi ces minéraux il y a la Kaolinite.

Groupe de minéraux à 10 Å : leur structure est un peu complexe que celui du groupe à 7 Å, cela est dû à la présence d'une couche supplémentaire tétraédrique, parmi ces minéraux il y a les smectites (dont les montmorillonites) et les illites.

Groupe de minéraux à 14 Å : ce sont des argiles que l'on rencontre le plus souvent en forage, constituées de deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques, parmi ces minéraux il y a les chlorites.

La présentation générale des argiles nous a permis de replacer les smectites par rapport à

leurs structures dans la gamme des argiles. Les smectites et notamment la montmorillonite présente un comportement différent aux autres argiles : sa structure se modifie au cours de sa préparation.

Les bentonites sont issues de l'altération de produits du volcanisme soit par sédimentation de cendres en milieu lacustre ou lagunaire soit par altération des roches volcaniques sous forme de filons [20]. Théoriquement, les bentonites sont des roches constituées plus de 50 % de montmorillonite [21]. De nombreux autres minéraux, témoins des roches originelles, néoformées ou transportées peuvent y être associés. Les bentonites sont utilisées sous de nombreuses formes depuis le simple concassage du matériau jusqu'à son extraction et son traitement approfondi Figure I.6. En particulier, la montmorillonite contenue dans les bentonites confèrent des propriétés absorbantes, d'étanchéité, de transport ou de liant largement utilisés dans la construction [22] [23], l'industrie chimique [24] [25] et l'ingénierie environnementale [26] [27].



Figure I.6 : Domaines d'utilisation industriels de la montmorillonite

Chaque domaine a ses propres exigences au niveau des capacités d'adsorption, des propriétés mécaniques (viscosité, seuil, thixotropie) et des critères minéralogiques (présence de minéraux non argileux, polymères, surfactants). La montmorillonite est utilisée sous différentes formes, de poudre ou granulée (associées à un géotextile), jusqu'à la suspension plus ou moins concentrée et plus ou moins traitée (fluides de forage). Les applications dans les domaines liés à l'agroalimentaire, la pharmacie et la cosmétique nécessitent une connaissance accrue de la minéralogie de la bentonite étudiée. Leur utilisation est alors soumise à des règles strictes de composition. La montmorillonite, décrite par Mauduyt (1847) [27], dans la localité de Montmorillon (dans la Vienne, en France), fait partie de la classe chimique des phyllosilicates. Les feuillets sont composés essentiellement des atomes de silicium, oxygène, aluminium et magnésium. Les substitutions peuvent se produire aléatoirement dans les feuillets : on remplace certains aluminium par des atomes de charges inférieures. Un déficit de charge du feuillet apparaît et il est nécessaire d'insérer des cations compensateurs dans la structure, pour obtenir un composé neutre. Les cations compensateurs les plus communs pour la montmorillonite naturelle sont le sodium (Na^+) et le calcium (Ca^{2+}). Certaines impuretés, telles que du potassium, peuvent se trouver sous forme de traces dans ce composé. Le groupe d'appartenance est le groupe des smectites (composés ayant un fort pouvoir absorbant d'eau et des capacités d'échange de cations). De fait, en présence d'eau, la montmorillonite est « gonflante », c'est à dire qu'elle absorbe l'eau dans l'espace entre les feuillets, appelé espace interfoliaire, et dans toutes autres porosités accessibles.

En présence d'eau, les cations sont à l'état hydraté. Cet état modifie les forces électriques et provoque un éloignement des feuillets les uns des autres, d'où le gonflement. L'influence de l'état d'hydratation de l'argile sur le gonflement de la structure peut être compris qualitativement en considérant les forces électrostatiques existant entre le cation interfoliaire et la surface. Ces forces diminuent lorsque des molécules d'eau viennent écranter les interactions électrostatiques. On peut donc relier les notions d'hydratation des argiles et de gonflement avec les interactions électrostatiques.

I.2.1.1 Formule de La Montmorillonite

La formule chimique générale correspondant à une maille cristalline de smectite est :

$[\text{Si}_{n1}\text{Al}_{8-n1}](\text{Al}_{n1+n2}\cdot 8\text{Fe(III)}_{n3}\text{Fe(II)}_{n4}\text{Mg}_{n5}\text{M}_{n6})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{C}_{x/z}$ [28] où :

- Les crochets désignent des éléments en coordination tétraédrique,
- Les parenthèses désignent des éléments métalliques en coordination octaédrique,

- M symbolise un métal autre que Al, Fe, Mg.
- x est la charge négative de structure, compensée par des cations C de charges z, x étant compris entre 0,5 et 1,4.

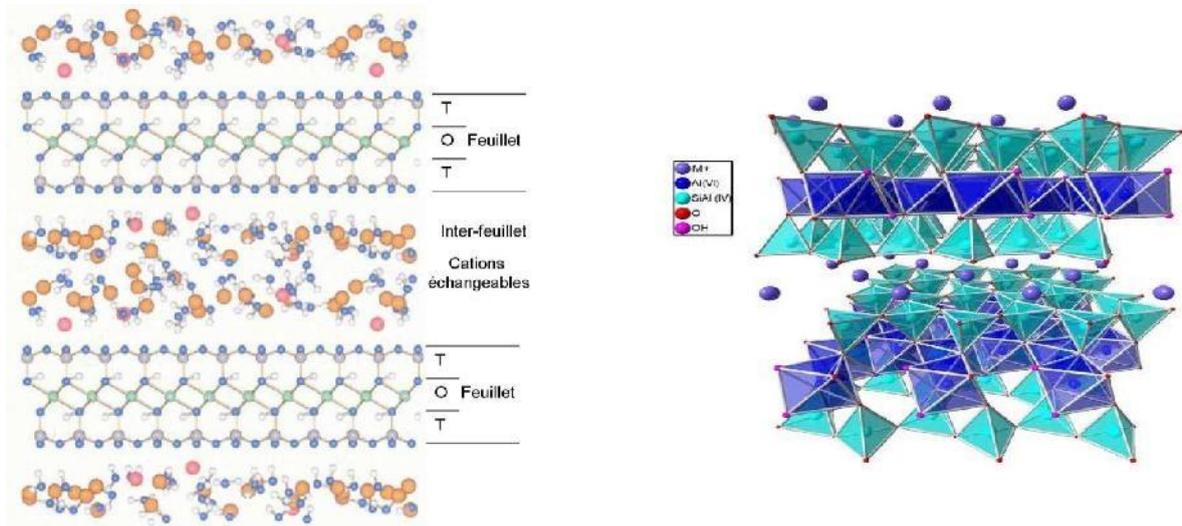


Figure. I.7: Représentation de la structure cristalline d'une smectite hydratée et représentation simplifiée des tétraèdres et octaèdres

Par définition des phyllosilicates, la structure de base de la montmorillonite est formée par un tétraèdre de SiO_4 et un octaèdre de AlO_6 . Les substitutions ont principalement lieu dans les couches octaédriques par un remplacement des ions Al^{3+} par Mg^{2+} . Quant aux cations compensateurs, leur position dépend de leur taille : les sites favorables pour les cations interfoliaires dépendent de la nature du cation et sont fonction de la charge du feuillet. Généralement les cations compensateurs vont se retrouver au sein d'une cavité hexagonale. La Figure. I.8. Donne la distribution des tétraèdres, la position des oxygènes basaux et la position favorable pour un cation compensateur.

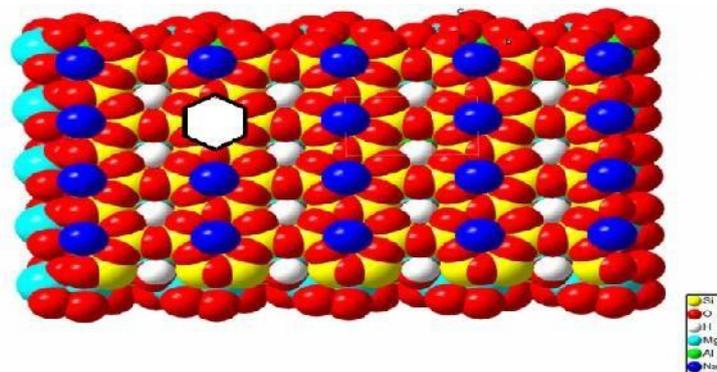


Figure. I.8: Représentation des sites hexagonaux autour des cations formés par les oxygènes
Certains cations monovalents sont trop gros pour pouvoir pénétrer dans les cavités

hexagonales, comme les cations alcalins K^+ , Rb^+ , Cs^+ qui possèdent un rayon ionique supérieur à la taille de la cavité. Ils peuvent cependant atteindre une position proche de ces cavités et établir des liaisons avec deux oxygènes : c'est ce qui se passe par exemple pour l'ion K^+ . Les interactions cation-surface sont donc différentes et fonction de la nature du cation : les petits cations (Li^+ et Na^+ pour les cations compensateurs alcalins) peuvent facilement s'insérer dans la cavité hexagonale, alors que les cations plus gros (Rb^+ et Cs^+ pour les cations compensateurs alcalins) ne le peuvent pas. Les positions de ces cations peuvent être suivies par diffraction des Rayons X. Les espacements interfoliaires augmentent quand on passe du cation Li^+ au cation Cs^+ en position interfoliaire.

I.2.1.2 Microstructure

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation. Nous présentons dans cette partie les différents "objets" caractéristiques de cette structure multi-échelle. Ces différentes unités structurales sont représentées schématiquement sur la Figure I.9.

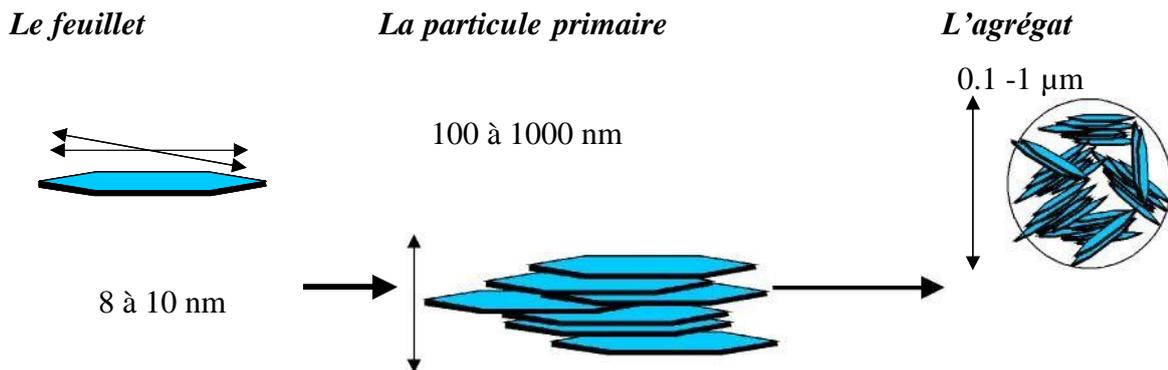


Figure. I.9: Structure multi-échelle de la montmorillonite

a) Le feuillet :

C'est la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables. L'anisotropie des feuillets est très importante. Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie de 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions, et le taux d'occupation des couches octaédriques. La montmorillonite possède environ 0,3 à 0,4 électron par maille. Les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium. On emploie généralement les termes de montmorillonite "calcique" et de montmorillonite

"sodique" pour faire référence à la nature de ces cations.

b) La particule primaire:

Elle est constituée de cinq à dix feuillets empilés, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur. La taille des particules est à peu près constante, c'est à dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire, est augmenté et il y a moins de feuillets dans une particule. La montmorillonite présente des substitutions isomorphes de type dioctaédrique. Ce type de localisation des charges empêche les cavités hexagonales de deux feuillets adjacents de se superposer. L'arrangement global des feuillets, au sein d'une particule primaire de montmorillonite, est donc turbostratique. Ils présentent un désordre dans le plan (x;y) mais sont tous perpendiculaires à la direction z.

c) L'agrégat:

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns.

Cette structure multi-échelle développe différents niveaux de porosité, qui expliquent l'aptitude de la montmorillonite au gonflement. L'absorption d'eau se fait à plusieurs niveaux : par l'hydratation des cations compensateurs mais aussi par capillarité au sein des galeries et des porosités interparticulaires et interagrégats.

I.2.2. Caractéristiques physiques des montmorillonites

Pour définir une smectite de la façon la plus complète possible, il faut connaître plusieurs propriétés essentielles.

I.2.2.1 La capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argile. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents pour 100 grammes (meq/100g). Il existe différentes méthodes de mesure de la CEC. En général, on introduit une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cations, puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution. Cette mesure se fait généralement avec NH_4^+ , ou Ba^{2+} . Le dosage par microanalyse élémentaire des ions présents dans l'argile après substitution permet de déterminer la CEC.

La CEC de la montmorillonite oscille généralement entre 70 et 120 meq/100g.

I.2.2.2. Propriétés de gonflement, rôle du cation compensateur

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre 100 Angströms pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique. Les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratables dans les galeries interfoliaires. Cependant, cette condition n'est pas suffisante car ces propriétés de gonflement vont être gouvernées par le type et le nombre de cations inorganiques présents dans les galeries. Tous les phyllosilicates ne possèdent pas cette aptitude au gonflement. Dans le cas des micas, la localisation des substitutions isomorphes dans la couche tétraédrique, ainsi que le fort déficit de charges créent des liaisons très fortes entre les ions compensateurs et les feuillets, qui empêchent l'hydratation des cations. Dans le cas des vermiculites, le plus faible déficit de charge permet l'hydratation des cations compensateurs mais les forces électrostatiques attractives, développées entre la couche ionique et deux feuillets maintenus face à face, ne peuvent pas être surpassées par l'adsorption d'eau libre dans la galerie interfoliaire. Les substitutions octaédriques favorisent le gonflement car l'interaction que les feuillets développent alors avec les cations compensateurs est réduite par un effet d'écran de la couche tétraédrique. C'est pour cette raison que les montmorillonites et les hectorites sont les phyllosilicates possédant les meilleures propriétés de gonflement. Plus les cations compensateurs sont petits et faiblement chargés, plus le gonflement de l'argile sera important. Ces ions facilement hydratables permettent grâce à leur complexation avec des molécules d'eau la diminution des forces attractives entre feuillets. Le gonflement est décroissant selon le type de cation compensateur suivant l'ordre: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{K}^+$. Le cas du potassium est un cas spécifique car cet ion possède exactement la dimension des cavités en surface du feuillet et s'y retrouve piégé, devenant ainsi moins hydratable et moins facilement échangeable. L'organisation des feuillets aux différentes échelles influe également sur le gonflement. L'importante surface spécifique développée par les feuillets de montmorillonite permet une forte adsorption d'eau et leur flexibilité permet de créer des pores au sein des particules. D'autre part, les feuillets d'une particule peuvent se délaminer par translation ou rotation dans leur plan (x,y). Ces effets de déformation et de délamination permettent de créer des pores au sein des particules primaires. On distinguera donc l'eau liée aux feuillets, par l'hydratation des cations ou par des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène du cristal, de l'eau libre contenue dans les

pores aux différentes échelles (eau interfoliaire, eau interparticulaire et eau interagrégat). Le gonflement d'une montmorillonite peut être décomposé en deux phases:

a) Le gonflement cristallin :

Il est également appelé gonflement en présence d'eau vapeur. Il permet d'augmenter la distance interfoliaire de 9.6 à 20 Angströms. Ce gonflement est directement lié au nombre de couches d'eau adsorbées entre les feuillets. Il est intéressant de noter qu'une montmorillonite, même séchée à 105°C, présente généralement une distance interfoliaire d'environ 12 Angström témoignant de la présence d'eau liée entre ses feuillets. L'amplitude du gonflement cristallin est liée à l'énergie d'hydratation des cations compensateurs.

b) Le gonflement osmotique :

Il est également appelé gonflement "macroscopique" ou gonflement "libre". Il se produit lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour franchir la barrière de potentiel due aux forces électrostatiques attractives entre feuillets. Au-delà de la deuxième couche d'eau adsorbée à la surface d'un feuillet, l'eau perd ses propriétés d'eau liée et devient de l'eau libre. Pour des teneurs en eau plus importantes, on parle plus souvent de dispersion ou de suspension de montmorillonite dans l'eau que de gonflement aqueux de la montmorillonite. Nous exposons les propriétés de ces suspensions dans la partie suivante.

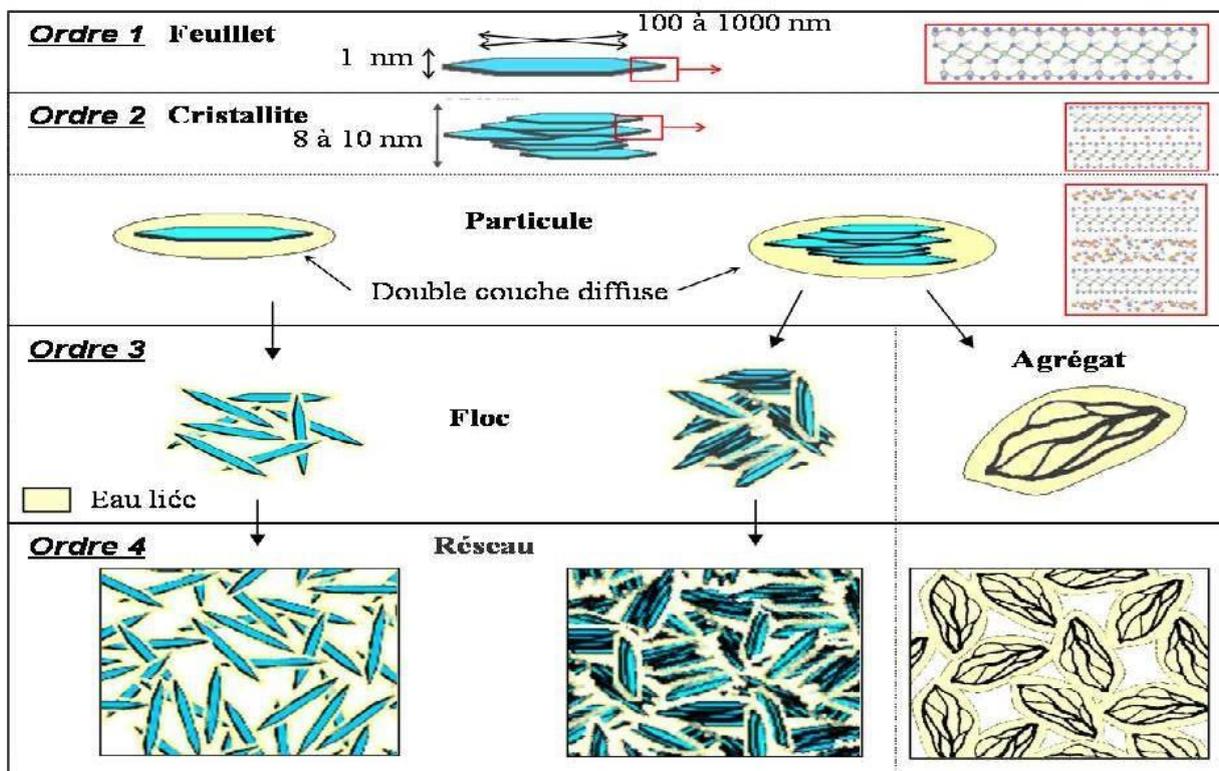


Figure. I.10: Représentation schématique des différents ordres d'organisation des feuillets de smectite de l'état sec aux suspensions diluées puis concentrées

I.2.3. Les catalyseurs à base d'argiles pontées

I.2.3.1. Généralités sur les argiles pontées

Dans la montmorillonite, la charge de la couche provient de la substitution de Al^{3+} octaédral par Mg^{2+} . Le déficit de charge est compensé par échange cationique des ions K^+ et Na^+ qui sont distribués dans l'espace interfoliaire et la surface externe. Les couches sont retenues ensemble par les forces dipolaires et de Van der Waals relativement faibles, et la distance interlamellaire dépend du nombre de cations intercalés et des molécules d'eau. Pour la montmorillonite échangée au sodium, la distance basale est environ 12 Å qui se contracte à 9 Å par calcination à 500 °C.

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes par échange cationique des ions compensateurs dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, thermiquement stables avec un grand espacement interfoliaire et dotés de propriétés acido-basiques et redox particulières dépendant du type et des conditions du pontage. Cette nouvelle classe de tamis moléculaire bidimensionnels a suscité l'intérêt des chercheurs au cours de ces vingt dernières années. Elle a fait l'objet de plusieurs publications et brevets [30,31]. Elle a trouvé des applications dans la séparation, l'adsorption et notamment la catalyse hétérogène. Actuellement, il est connu que la nature du sel précurseur est primordiale dans le pontage, et les intercalaires sont obtenus généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature et la concentration du métal choisi ainsi que de sa méthode de synthèse [32]. Après calcination, les polycations intercalés, en se transformant en piliers sous forme de grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants, confèrent à ces solides une stabilité thermique élevée, une surface microporeuse développée et une grande acidité [34]. Ce solide ressemble à une zéolithe car il possède une porosité bien définie qui peut engendrer une sélectivité de forme, mais toutefois d'après certains travaux [35, 36, 37], la taille des pores pour ces argiles intercalées est plus grande que celle des zéolithes conventionnelles. Le protocole général de pontage est décrit dans la figure I.12. Cependant, les argiles pontées les plus étudiées sont celles intercalées par les polycations hydroxyaluminiques de structure $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ noté Al_{13} (figure I.11) qui a été établie par Johanson [38] et reprise et appuyée par Aveston [39].

Pour sa part Hsu [30], en se basant sur le traitement d'une argile par plusieurs solutions d'hydroxyde d'aluminium de différentes acidités, conclut que les espèces polynucléaires d'aluminium se fixent sur les sites d'échanges dans les espaces interfoliaires du minéral

utilisé. Les années 1970 ont été marquées par un regain d'intérêt pour la modification des argiles par pontage, ce qui a conduit à la spécialisation de certains laboratoires dans l'étude des argiles intercalées. C'est ainsi que Brown et Newman [40] ont examiné la capacité d'échange cationique (C.E.C) de ces solides microporeux après pontage, et ont confirmé par la suite l'irréversibilité de l'échange cationique surtout pour des rapports OH/Al élevés.

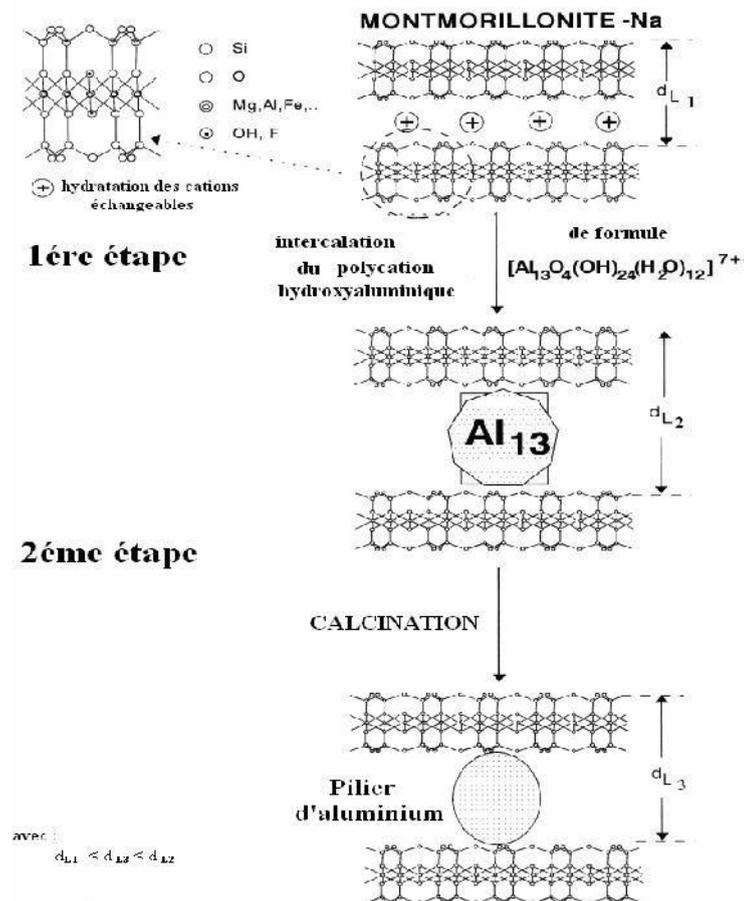


Figure I.11 : Protocole générale de pontage

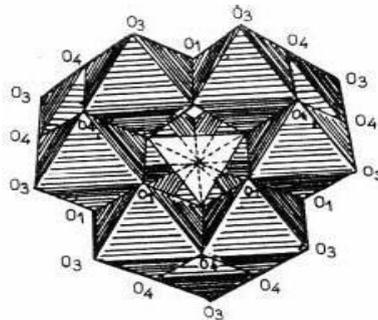


Figure I.12 : Structure du polycation $[(AlO_4)Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ [32]

Brindley (l'un des pionniers dans ce domaine) et coll. [33], qui travaillaient déjà bien avant sur l'insertion des argiles par des tensioactifs, ont publié leurs premiers travaux sur l'intercalation des smectites par des complexes respectivement d'aluminium et de chrome. Les résultats diffractométriques montraient des espacements de 14,8Å (à 100°C) et qui augmentaient jusqu'à 17Å après traitement à l'éthylène glycol et chauffage à 500°C. De nombreux auteurs [34-35] se sont intéressés au pontage avec l'hydroxyde d'aluminium Al(III), avec différents rapports molaires OH/Al en variant les conditions de préparation ainsi que le temps de vieillissement du polymère. Schoonheydt et coll. [36, 37] ont essayé de réduire le temps nécessaire pour préparer les solutions de pontage et ils ont employé un rapport molaire d'OH/Al de 2 et des concentrations en suspension d'environ 6,5 % en poids. Ils ont trouvé des espacements basiques de 13,4–17,5 Å et des superficies spécifiques de 133–264 m²/g après la calcination à 550°C. Auer et coll. [38] ont signalé que la concentration de l'ion métallique dans la dispersion de l'argile influence l'acidité de l'argile intercalée. Les résultats du spectre IR d'adsorption de la pyridine des catalyseurs montre que l'augmentation de la concentration de l'ion métallique fait augmenter le pic de Lewis donc le nombre de sites de Lewis qui sont sur le pilier augmente. D'autre part, le nombre de sites d'acides de Brønsted reste constant parce que ces sites acides (groupe hydroxyl) appartiennent principalement aux feuillets de l'argile. Bouras et coll. [39] ont trouvé que lorsque le rapport de concentration d'aluminium dans la suspension argileuse est faible, les espacements basaux le sont aussi. Il a expliqué ceci par le fait qu'en traitant la suspension de montmorillonite sodique par la solution pontante en excès, tous les ions Na⁺ facilement échangeables sont remplacés complètement par des polycations. Par contre, lorsque la même quantité de la suspension est traitée par une solution pontante de concentration plus faible, les sites d'échange ne sont que partiellement occupés par les polycations et l'espace interfoliaire est donc hétérogène. Dans ce cas la quantité des polycations est insuffisante, la montmorillonite sodique n'adsorbe que ce qui lui est offert comme polycations métalliques. Le reste des sites interlamellaires demeure occupé par les ions Na⁺. Dès lors, plusieurs autres cations ont été utilisés pour ponter des argiles comme par exemple le Zr⁴⁺[40, 42], Ti⁴⁺[43, 44], Cr³⁺[45, 46], Fe³⁺[47] ou du Ga³⁺[48]. Par la suite, le progrès des connaissances sur les méthodes de préparation des argiles réticulées a permis d'obtenir des résultats intéressants pour l'adsorption et la catalyse avec le pontage mixte des cations Cu - Al [49] Fe - Al [50] et Zr - Al [51]. Quant à Katdare et coll. [53], ils ont rapporté la synthèse de la montmorillonite intercalée par l'aluminium en utilisant les

ultrasons. Le mélange d'une suspension d'argile (5 g) et polycations d' Al_{13} ont été soumis aux ultrasons (50 kHz) pendant 20 minutes à la température ambiante. Ainsi, les ultrasons ont réduit de manière significative la période de contact entre l'argile et les polycations. Puis, le solide a été filtré et lavé avec les procédures habituelles. Les argiles pontées ont montré des distances basiques de 17–19,3Å et des surfaces spécifiques jusqu'à 281 m²/g. Les argiles intercalées n'ont pas été appliquées en tant que catalyseurs industriels jusqu'à aujourd'hui, malgré les grands efforts de recherches entrepris dans le domaine de l'intercalation pendant ces vingt dernières années [54, 55, 56]. La principale raison est que la préparation des argiles à piliers n'est pas encore reproductible lorsqu'elles sont préparées en grandes quantités. A l'état brut, les sites acides de la bentonite qui sont considérés comme faibles se résument aux groupements hydroxyles structuraux. Ces groupements sont des acides faibles de Brönsted. Les groupements Al-OH et Mg-OH peuvent aussi être formés aux bords des couches et se comportent comme centres acides de Lewis.

Pour les argiles pontées à l' Al_{13} , l'acidité est principalement liée aux piliers et non pas à la nature de l'argile. L'acidité de Lewis et l'acidité de Brönsted ont été mises en évidence par les méthodes classiques, telle que la thermodésorption de la pyridine observée par spectroscopie IR [57, 58, 59]. Cette technique permet l'étude de l'acidité d'une surface car elle permet de distinguer les sites acides de Lewis de ceux de Brönsted. La pyridine adsorbée sur des sites acides de Lewis présente des bandes d'absorption à 1450, 1490, 1578 et 1620 cm⁻¹. Sur les sites de Brönsted les bandes d'adsorption sont 1490, 1545, 1620 et 1638 cm⁻¹ [60, 61]. La source principale de l'acidité de Lewis est trouvée dans les piliers, elle dépend du type et de la quantité d'espèces pontantes. Elle provient de la création par activation thermique de lacunes de coordinence de l'aluminium. Ce type d'acidité de la montmorillonite pontée à l' Al_{13} augmente proportionnellement avec l'augmentation de la densité des piliers [62]. Par contre, certains auteurs signalent que l'augmentation des nombres de piliers entraîne une baisse de la surface spécifique et de la porosité. L'origine de l'acidité de Brönsted dans les argiles pontées à l' Al_{13} commence à être bien assimilée, il existe une contribution des groupements OH des piliers, mais d'autres espèces acides peuvent également être formées dans les couches argileuses, bien que leur accessibilité augmente avec le pontage.

Dans ce cas, le site acide de Lewis est un atome d'aluminium incomplètement coordonné, formé par déshydratation, et le site de Brönsted a adsorbé de l'humidité [63, 64]. C'est pour cette raison que la force d'acidité (Lewis et Brönsted) sur les argiles à piliers est influencée

par la quantité d'eau entre les couches de l'argile échangée. En effet, après calcination à 500°C de ces argiles pontées à l'Al₁₃, on constate une augmentation de l'acidité de Lewis d'une manière considérable et une diminution de celle de Brønsted selon certaines études [65].

Un autre point important est que le rapport Bronsted/Lewis qui est totalement inversé par traitement à la vapeur d'eau autour de 600°C [66]. Cette opération conduit à l'hydrolyse des liaisons entre le feuillet et le pilier, vraisemblablement à l'hydrolyse des piliers par des réactions qui peuvent rendre compte de l'accroissement du nombre et de la force des protons.



C'est pour toutes ces raisons que les argiles pontées à l'aluminium ont été utilisées comme catalyseurs acides, les propriétés de ces derniers peuvent être comparables aux zéolithes acides [67-68].

I.3. Procédés d'oxydation avancés

Introduction

Les pesticides et les métaux lourds représentent une menace réelle pour les ressources en eau. Cette pollution affecte en priorité les eaux de surface, où l'on observe une présence de pesticides et de métaux lourds sur l'ensemble des cours d'eau. De plus, les procédés classiques de traitement des eaux usées issues de l'agriculture ou de l'industrie trouvent très souvent des limites liées à leur toxicité, à leur biodisponibilité, ou à leur faible réactivité chimique ou physique, d'où une forte persistance de cette pollution dans l'eau. Pour remédier à la non efficacité des procédés classiques, (biodégradabilité réduite des effluents industriels à cause de leurs fortes concentrations en polluants toxiques, concentration de la pollution par les procédés de séparation non dégradants (physiques), coût de traitement élevé et délais d'attente important pour l'incinération et une toxicité de plus en plus accrue de nouveaux produits), l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires ou toxiques que les procédés d'oxydation avancés (POA) ont vu le jour. Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) à température ambiante. Ainsi, leur forte réactivité et leur grande instabilité font qu'ils sont produits in situ de façon continue au moyen de

plusieurs processus chimiques (Fenton), photochimiques et/ou électrochimiques (Electro-Fenton) , sonochimiques et leur combinaison.

Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques, est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité de réaction des $\cdot\text{OH}$. Les radicaux hydroxyles sont utilisés pour dégrader par voie oxydante les polluants organiques contenus dans l'eau soit en sous-produits biodégradables, soit conduire à la minéralisation (transformation en eau, dioxyde de carbone et ions minéraux) [71,72,73,74,75,76,77,78]. Ils présentent l'avantage de :

- ne pas induire de pollution secondaire;
- ne pas être toxique;
- ne pas être corrosif pour les équipements;
- être le plus rentable possible;
- être relativement simple à manipuler.

I.3.1. Oxydation catalytique des polluants organiques

Les procédés hétérogènes dépendent quant à eux, de l'adsorption des réactifs et de la désorption des produits qui se déroulent au niveau de la surface du catalyseur [79]. Les POA hétérogènes, les plus communément employés sont :

- a) Photocatalyse hétérogène où un photocatalyseur semi-conducteur est irradié par UV[80]
- b) Oxydation catalytique en présence de peroxyde d'hydrogène humide (communément connus sous le terme anglais CWPO (catalytic wet peroxide oxidation)) [81]
- c) Ozonation catalytique où un catalyseur hétérogène accélère la production d'espèces hautement réactives [82]
- d) Procédé Fenton hétérogène [83]

Ces procédés mettent pour la plupart en combinaison deux ou trois réactifs (oxydants) afin de produire des radicaux hydroxyles. Ces radicaux libres sont des espèces hautement actives capables de réagir rapidement et de manière non sélective sur la plupart des composés organiques, réputés difficilement oxydables par voie biologique ou par des traitements chimiques conventionnels.

Les procédés d'oxydation avancés (AOPs), caractérisés par la formation de radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$, mettant en jeu le peroxyde d'hydrogène ou l'ozone à température proche de l'ambiante et pression atmosphérique, mais également l'oxydation à voie humide utilisant l'oxygène moléculaire (oxygène pur ou air) à haute température et pression, est une bonne

alternative aux techniques existantes pour la dégradation des polluants organiques toxiques et non biodégradables contenus dans les effluents industriels.

Très souvent, l'utilisation de catalyseurs améliore les performances et diminue le coût de ces technologies, en augmentant les vitesses de réaction, en conduisant à une élimination plus efficace des polluants et en utilisant de façon plus sélective l'agent oxydant.

Les catalyseurs solubles présentant l'inconvénient majeur de ne pouvoir être séparés facilement du milieu, la recherche s'est beaucoup focalisée sur le développement de catalyseurs hétérogènes stables permettant une minéralisation totale des polluants organiques.

I.3.2. Oxydation Catalytique en présence de peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène possède un pouvoir oxydant fort ($E_0 = 1,77$ V), mais qui, pour générer des radicaux hydroxyles plus réactifs ($E_0 = 1,80$ V) nécessite une activation par des espèces métalliques ayant des propriétés oxydo-réductrices comme le fer ou le cuivre par exemple. Le système Fenton utilise par exemple des sels de fer en combinaison avec le peroxyde d'hydrogène. Bien qu'il soit efficace, il nécessite la séparation du sel de fer soluble à la fin de la réaction. Des systèmes catalyseurs solides/ H_2O_2 dits de type Fenton hétérogène ont donc été évalués du point de vue performances dans des réactions modèles, et caractérisés pour optimiser leur formulation. Des catalyseurs « bioinspirés » ont été proposés par Meunier et coll. à Toulouse, en particulier des tétrasulfophthalocyanines de fer pour l'oxydation de chlorophénols [84-89]. Les phthalocyanines sont des pigments présents dans les teintures industrielles. Les performances de ces catalyseurs sont améliorées en les stabilisant sur un support. Le Laboratoire d'Ingénierie des Procédés de l'Environnement à Toulouse a été le premier à proposer l'utilisation de zéolithes échangées au fer (Fe-ZSM-5) pour la réaction d'oxydation en présence de peroxyde d'hydrogène dans la réaction modèle d'oxydation du phénol [90]. Un pH optimum de 5 (au lieu de 3,5 en phase homogène) a été déterminé [91] et un rapport stoechiométrique H_2O_2 /phénol de 1,5 [92] conduisent à un catalyseur relativement stable et ayant transformé tout le phénol en acides carboxyliques (maléique, fumarique, oxalique et acétique). Des métallo-silicates du type MFI contenant différentes teneurs en cuivre et préparés par synthèse directe ont également été évalués dans l'oxydation du phénol au LACCO à Poitiers (Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique) [93]. La meilleure activité est obtenue avec une zéolithe (Cu, Zn, Al)-MFI. Une fraction du cuivre est solubilisée pendant la réaction, mais le cuivre soluble joue un rôle négligeable.

Le LACCO s'est beaucoup intéressé aux argiles naturelles de structure montmorillonite (bentonite) de différentes origines (Tunisie, Grèce, Colombie) pour stabiliser le fer ou le cuivre. Ces argiles sont disponibles en grandes quantités et présentent une capacité d'échange

et d'insertion d'ions métalliques ou de polymères cationiques. La technique du pontage qui consiste à introduire par échange cationique, des polyoxocations d'aluminium contenant du Cu ou du Fe entre les feuillets de silicates lamellaires s'est révélée particulièrement efficace [94-95]. Toutefois, l'incorporation d'espèces cuivre (0.7%) est plus difficile que celles d'espèces fer (5%) [96, 97].

L'introduction de cuivre augmente nettement l'activité du catalyseur, mais une bonne partie du cuivre est lixiviée, bien que ce cuivre en solution ne contribue pas de façon significative à l'activité. Les argiles pontées au fer sont bien plus actives, la lixiviation du catalyseur reste très limitée (< 0.2% fer contenu initialement), puis les catalyseurs peuvent être recyclés plusieurs fois ou utilisés en réacteur continu (350 h avec moins de 5% du fer initialement présent dissout) sans perte d'activité pour l'oxydation du phénol, en raison d'un fort ancrage des espèces fer dans les piliers d'aluminium. La modification de l'argile par une solution d'intercalation contenant Al, Fe et Ce augmente l'activité du catalyseur.

Le fer introduit reste très fortement fixé au support [98, 99]. Ces chercheurs se sont également intéressés à la nature des espèces actives de l'oxydation, en utilisant la technique de RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) en collaboration avec le Laboratoire de réactivité des Surfaces (LRS) à Paris. La formation de radicaux hydroxyles par réaction entre les catalyseurs solides et le peroxyde d'hydrogène a été démontrée ; les espèces fer contenues dans les argiles à piliers ont pu être caractérisées, en particulier des espèces fer isolées, ajoutées lors du pontage, les plus actives vis-à-vis de l'oxydation et stables dans le temps [100].

I.4. Utilisation des ondes ultrasons

Les ultrasons sont de plus en plus utilisés en milieu industriel pour notamment accélérer ou activer un mécanisme réactionnel. L'intérêt des ultrasons réside dans leur aspect non polluant et leur facilité d'automatisation. En milieu aqueux, les ultrasons peuvent agir suivant deux modes d'action, soit par action chimique (indirecte), ou encore par une action physique (directe). L'application des radiations ultrasons (US) dans le traitement des eaux usées est émergée comme une nouvelle technologie des POA pour la dégradation d'une grande variété de substances organiques, comme les composés aromatiques, les colorants et les composés phénoliques, les hydrocarbonés [101].

Pour augmenter l'efficacité de la décomposition et pour réduire le temps nécessaire pour l'élimination de polluants, plusieurs auteurs ont étudié la combinaison des rayons US avec d'autres oxydants comme O_3 et H_2O_2 [102].

L'irradiation d'une solution aqueuse par des ultrasons avec des fréquences allant de 15 à 100 KHz provoque plusieurs transformations chimiques et physiques [103]:

- ✓ des phénomènes physiques, avec micro-mélange de la solution et amélioration du transfert de matière;
- ✓ des phénomènes chimiques, avec l'apparition de température et de pression très élevées (Hot Spot) lors de la compression des bulles de cavitation et la génération d'espèces oxydantes comme les radicaux oxygénés $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$

La dégradation des micropolluants organiques par les ultrasons en solution aqueuse se produit principalement par deux types de réaction :

- ✓ pyrolyse dans les bulles de cavitation;
- ✓ oxydation par les radicaux $\cdot\text{OH}$ formés lors de la sonolyse de l'eau :



I.5. Hydrogénation catalytique

L'hydrodéchloration catalytique pour des effluents industriels contenant des composés aromatiques halogénés, toxiques et non biodégradables peut remplacer les technologies d'oxydation. La réaction s'effectue à température proche de l'ambiante sous pression. Différents métaux nobles supportés ont été testés pour divers composés aromatiques chlorés. Le palladium et le ruthénium apparaissent les plus actifs [104]. Par exemple, l'hydrodéchloration (HDC) de chlorophénol conduit à la formation de phénol, puis de cyclohexanol, moins toxique que le polluant de départ et plus biodégradable que ce dernier ou le phénol [105].

La pollution par les nitrates est désormais bien connue (eutrophisation des rivières et des zones maritimes littorales, transformation en nitrites et en nitrosamines). Elle a démarré à la fin des années 1950 et n'a fait qu'augmenter depuis (autour de 1 mg/L d'accroissement de concentration en nitrates en moyenne chaque année dans les eaux naturelles). Elle provient pour une grande part de l'épandage massif d'engrais azotés et de lisier. Les eaux dépassant la norme retenue pour les eaux potables de 50 mg/L doivent subir un traitement spécifique. Là aussi, le traitement par voie catalytique, permettant l'hydrogénation des nitrates en azote gazeux ouvre une voie alternative aux techniques physicochimiques ou biologiques classiques. Des catalyseurs bimétalliques constitués d'un métal noble (Pd) et d'un promoteur facilement oxydable (Cu, Sn, In ou encore Zn) [107] dispersés sur un support permettent la réduction à température ambiante en présence d'hydrogène, principalement en N_2 inoffensif, tout en évitant la formation d'ions ammonium.

Références bibliographiques

- [1] J. J. Berzelius, Ann. Pogg. 1826, 61, 380.
- [2] K. Svanberg, H. Struve, J. Prakt. Chem. 1848, 44, 257-291.
- [3] Keggin J., Nature 1933, 131, 908.
- [4] S. Gowda, G. Mathur, Q. Li, S. Surthi, Q. Zhao, J. S. Lindsey, K. Mobley, D. F. Bocian, V. Misra, Hybrid Silicon/Molecular Memories: Co-Engineering for Novel Functionality, IEEE Int. Electron Devices Meeting 2003
- [5] S. Gowda, G. Mathur, V. Misra, Appl. Phys. Lett. 2007, 90, 102-113.
- [6] M. T. Pope, A. Müller, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1991, 30, 34-48.
- [7] P. Gouzerh, A. Proust, Chem. Rev. 1998, 98, 77-111.
- [8] A. Proust, R. Thouvenot, P. Gouzerh, Functionalization of polyoxometalates: towards advances applications in catalysis and materials science, Chem. Commun. 2008, 1837-1852.
- [9] W. Zhang, S. X. Liu, C. D. Zhang, R. K. Tan, Eur. J. Inorg. Chem. 2010, 3473.
- [10] A. Dolbecq, E. Dumas, C. R. Mayer, P. Mialane, Chem. Rev. 2010, 110, 6009.
- [11] S. Berardi, M. Carraro, A. Sartorel, G. Modugno, M. Bonchio, Isr. J. Chem. 2011, 51, 259.
- [12] S. Thorimbert, B. Hasenknopf, E. Lacote, Isr. J. Chem. 2011, 51, 275.
- [13] G. M. Brown, M. R. Noespirlet, W. R. Busing, H. A. Levy, Acta Crystallogr. B-Struct. Sci. 1977, 33, 1038.(36)
- [13] M. Fournier; R. Franck; R. Thouvenot, Inorg. Chem. 1983, 22, 207.
- [14] M. Fournier, C. Feumijantou, C. Rabia, G. Herve, Launay, S. J. Mater. Chem. 1992, 2, 971.
- [15] L. Marosi, E. E. Platero, J. Cifre, C. O. Arean, J. Mater. Chem. 2000, 10, 1949.
- [16] N. Mizuno, M. Misono, Chem. Rev. 1998, 98, 199.
- [17] K. Eguchi, N. Yamazoe, T. Seiyama, Nippon Kagaku Kaishi 1981, 336.
- [18] C. Rocchiccioli del tcheff, M. J. Fournier, Chem. Soc.-Faraday Trans. 1991, 87, 3913.
- [19] A. Bielanski, J. Datka, B. Gil; A. Malecka-Lubanska, A. Micek-Ilnicka, Catal. Lett. 1999, 57, 61.
- [20] P. F. Luckham, and S. Rossi, Adv. Colloid Interface Sci. 82 (1999) 43-92.
- [21] J. M. Dominguez and M. L. Occelli, « TEM caractérisation of pillared clays »
Chapiter 6, in « Expanses Clays and Other Microporous Solids » Volume 2, Editon 1992.
- [22] Adel Benchabane, Thèse de doctorat (2006), de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg-I. Thème : « Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles polymères. Effets de l'ajout de polymères ».
- [23] H. d'Amour, W. Denner, H. Schultz, Acta. Crystallogr. Sec. B, 35 (1979) 550.

- [24] N.I. Organova, M.I. Marsii, I.V. Rozhdenstvenskaya, T.I Ivanova, N.D. Zakharov, V.V. Nasdekin, S.B. Borisovskii, *Kristallografiya*, 44 (1999) 829.
- [25] G. W. Brindley and R. E. Sempels, *Clay Miner.*, 12, (1977) 229.
- [26] N. Lahav, U. Shani, and J. Shabtai, *Clays Clay Miner.*, 26, 107 (1978).
- [27] D. E. W. Vaughan, R. J. Lussier, and J. S. Magee, U.S. Patent 4,176,090 (1979).
- [28] D. E. W. Vaughan, and R. J. Lussier, in *Proceedings of the 5th International Conference on Zeolites (Naples)* (L. V. C. Rees, ed.), Heyden, London, 1980, p. 94.
- [29] Amar Bendjama, Thèse de Magister (1981) sous la direction du Pr. T. Obretenov, de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger (institut de Génie Chimique). Thème : «Etude des bentonites algériennes: application à la décoloration des huiles».
- [30] DJENNI Zoubid, Thèse, Etude du processus d'isomérisation du m-xylène : réaction, catalyseurs et modes de chauffage conventionnel et micro-ondes, Université M'HAMED BOUGUERRA -BOUMERDES, (2008).
- [31] M. S. Tzou , *Clay Catalysts pillared by metal hydroxypolymers*, UMI dissertation information service, 1983.
- [32] D.E.W. Vaughan, R. J. Lussier et J. S. Magee, U.S. Patent. (4,271,043) (1981).
- [33] T. Pinnavaia, *Intercalated Clay Catalysts*, *J. Science*, 220(1983) 365.
- [34] L. Allouche, F.Taulelle, *Inorganic Chemistry Communications* 6 (2003) 1167–1170.
- [35] F. Figueras, *Pillared Clays as Catalysts*, *Catal. Rev. Sci. Eng.*30(1988) 457.
- [36] T. J. Pinnavaia, L. A. Caspar, et A. B. Ellis, *Materials Chemistry an Emerging iscipline*, Ed. *Advances in Chemistry Series American Chemical Society: Washington, DC*, 245(1995) 283.
- [37] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and practice of heterogeneous catalysis*. VCH Publishers Inc., New York (1997)
- [38] J. J. Fripiat, G. Ertl, H. Knözinger, et J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Ed. VCH: Weinheim, (1997) 387.
- [39] A. Vaccari, *Appl. Clay. Sci.* 14(1999) 161.
- [40] L. M. Gandía, MA. Vicente et A. Gil, *Appl. Cata. B: Envir.*, Volume 38(2002) 295-307.
- [41] B.M. Choudary, V.L.K. Valli et A. Durga Prasad, *J. Chem. Soc. Chem. Com.* 17(1990) 1186.
- [42] R. Issaadi, F. Garin, C. E. Chitour et G. Maire, *Appl. Catal.A:general*, 207(2001) 323-332.

- [43] Omar Bouras, Thèse de Doctorat (2003), Faculté des Sciences et Techniques de l'Université de Limoges (France). Thème: «Propriétés Adsorbantes d'argiles pontées organophiles, synthèse et caractérisation».
- [44] S. Mendioroz, F. Gonzalez, C. Pesquera, I. Benito, C. Blanco, G. Poncelet, *Stud. Surf. Sc. and Cata.*, 75(1993) 1637-1640
- [45] L. Chirchi et A. Gorbil, *Appl. Clay Sc.*, 21(2002) 271-276.
- [46] J. Barrault, M. Abdellaoui, C. Bouchoule, A. Majesté et J. M. Tatibouet, *Appl. Catal. B: Environ.* 27(2000) 225
- [47] R. M. Lewis, K. C. OH, R. A. Van Santen, U. S. Patent (1985)4510-527.
- [48] M.L. Ocelli et D. H. Finseth, *J. Catal.* 99(1986) 316
- [49] R. Burch et C.I. Warburton, *J. Catal.* 97(1986) 503
- [50] A. De Andrés, J. Merino, J. G. Galván, *Mater. Res. Bull.* 34 (1999) 641.
- [51] S. Yamanaka, S. Doi, S. Sako et M. Hattori, *Mat. Res. Bull.*, 19(1984) 161.
- [52] M.L. Gualtieri, A. F. Gualtieri, S. Gagliardi, P. Ruffini, R. Ferrari, M. Hanuskova, *Appl. Clay Sc.*, 49 (2010) 269-275, issue 3.
- [53] S. P. Katdare, V. Ramaswamy, A. V. Ramaswamy, *J. Mater. Chem.* 7(1997) 2197.
- [54] R. Issaadi, Thèse de Doctorat, ENP, 2001. [134] L. Storaro, M. Lenarda, R. Ganzerla et A. Rinaldi, Preparation of hydroxy Al and Al Fe pillared bentonites from concentrated clay suspensions, *Microporous and Microporous Materials* 6(1996) 55-63.
- [55] C. Volzone, *Microporous and Microporous Materials* 49(2001) 197.
- [56] T. Matsuda, H. Nagashima et E. Kikuchi, *Appl. Catal.* 45(1988) 171.
- [57] J. Sterte et J. Shabtai, *Clays clay Miner.*, 35(1987) 429.
- [58] D. E. W. Vaughan, R. J. Lussier, and J. S. Magee, Jr., U.S. Patent 4,271,043 (1981).
- [59] R. Schoonheydt, T. Pinnavaia, G. Lagaly et N. Gangas, Pillared clays and pillared layered solids, IUPAC, *Pure Appl. Chem.*, 71(1999) 2367-2371.
- [60] G. Johanson, *Acta Chem. Scand.*, 143(1960) 771.
- [61] J. Aveston, *J. Chem. Soc.*, (1965) 4438-4443.
- [62] P. H. Hsu, *Clays clay Miner.*, 16(1968) 303-311.
- [63] G. Brown et A. C. D Newman, *J. Soil Sci.*, 24(1973) 339-354.
- [64] J. Y. Bottero, J. M. Cases, F. Fiessinger et J. E. Poirier, Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions. 1. Nature of aluminum species, *J. Phys. Chem.* 84(1980) 2933-2939.
- [65] G. W. Brindley et S. Yamanaka, A study of hydroxy-chromium montmorillonites and the form of the hydroxy-chromium polymers, *Amer. Minerl.* 64(1979) 830-835.

- [66] W. Lahav, U. SHani et J. Shabtaï, Cross-linked smectites I. Synthesis and properties of hydroxy-aluminum montmorillonite, *Clays Clay mineral*, 26(1978) 107-115
- [67] D. Plee, L. Gatineau et J. J. Fripiat, Pillaring processes of smectites with and without tetrahedral substitution, *Clays Clay Miner.* 35(1987) 81-88.
- [68] M. S. Tzou et T. J. Pinnavaia, Chromia-pillared clays, *Cata.Tod.* 2(1988) 243-259
- [69] R. A. Schoonheydt, et H. Leeman, Transition metal ions in zeolites: siting and energetics of Cu^{2+} , *Clay Miner.* 27(1992) 249.
- [70] R. A. Schoonheydt, Chapter 6 Clays: From Two to Three Dimensions, *Studies in Surf. Sc. and Catal.*, 58(1991) 201-239
- [71] Murray C.A, Parsons S.A. Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes. *Chemosphere*, 54 (2004) 1017-1023.
- [72] Oturan M.A. An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants. Application to herbicide 2,4-D. *J. Appl. Electrochem.*, 30 (2000) 477-478.
- [73] Silva D.N, Zagatto P.J, Guardani R, Nascimento C.A. Remediation of polluted soils contaminated with linear alkylbenzenes using Fenton's reagent. *Brazilian Arch. Biolo. Technol*, 48 (2005) 257-265.
- [74] M.A. Oturan, J Pinson. Hydroxylation by electrochemically generated $\bullet\text{OH}$ radicals. Mono- and polyhydroxylation of benzoic acid: products and isomers' distribution. *J.Phys. Chem.*, 99 (1995) 13948-13954.
- [75] E. Brillas, R Sauleda, J Casado. Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, electro-Fenton, photo-electro-Fenton and peroxi-coagulation processes. *J. Electrochem.Soc.*, 145 (1998) 759-765.
- [76] Buxton G.V, Greenstock C.L, Helman W.P, Ross A.B. Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{HO}^\bullet/\text{O}^\bullet$) in aqueous solution. *J. phys. Chem. Ref. Data.*, 17:2 (1988) 513-759.
- [77] D.B Atkinson, M.A Smith. Radical-molecule kinetics in pulsed uniform supersonic flows: termolecular association of $\text{OH} + \text{NO}$ between 90 and 220 k. *J. Phys.Chem.*, 98:23 (1994) 5797-5800.
- [78] W Glaze, D Chapin. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. Eng.*, 9 (1987) 335-342.
- [79] Ai Ni Soon, B. H. Hameed, 2011. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination*, 269(1-3), 1-16.

- [80] M R. Hoffmann, S T. Martin, W. Choi. 1995. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95(1), 69–96.
- [81] J. Faye, E. Guélou, , J. Barrault, , J. M. Tatibouët, S.Valange, 2009. LaFeO₃ Perovskite as New and Performant Catalyst for the Wet Peroxide Oxidation of Organic Pollutants in Ambient Conditions. *Topics in Catalysis*, 52(9), 1211–1219.
- [82] S Chen, J Yu, H Wang, H Yu, X Quan,. 2015. A pilot-scale coupling catalytic ozonation–membrane filtration system for recirculating aquaculture wastewater treatment. *Desalination*, 363(May), 37–43.
- [83] M Pera-Titus, V Garcia-Molina, M A Banos , J Gimenez, S Esplugas,. 2004. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes : a general review. *Applied Catalysis B : Environmental*, 47(4), 219–256.
- [84] A. Sorokin, B. Meunier, *J. Chem . Soc. Chem. Commun.* (1994) 1799-1800.
- [85] A. Sorokin, S. De Suzzoni-Dezard, D. Poullain , J.-P. Noeel, B. Meunier, *J. Am . Chem. Soc.* 118 (1996) 7410.
- [86] B. Meunier, A. Sorokin, *Acc.Chem. Res.* 30 (1997) 470.
- [87] M. Sanchez, A. Hadash, R.T. Fell, B. Meunier, *J. Catal.* 202 (2001) 177.
- [88] B. Meunier, *Science* 296 (2002) 270.
- [89] K. Fajewerg, H. Debellefontaine, *Appl. Catal. B* 10 (1996) L229-L235.
- [90] K. Fajewerg, J.-N. Foussard, A. Perrard, H. Debellefontaine, *Wat. Sci. Tech.* 35 (1997) 103-110.
- [91] K. Fajewerg, T. Castan, J.-N. Foussard, A. Perrard, H. Debellefontaine, *Environmental Technol.* 21 (2000) 337-344.
- [92] S. Valange, Z. Gabelica, M. Abdellaoui, J.-M. Clacens, J. Barrault, *Micropor. Mesopor. Mater.* 30 (1999) 177.
- [93] J. Barrault, C. Bouchoule, K. Echachoui, N. Frini-Srasra, M. Trabelsi, F. Bergaya, *Appl. Catal. B* 15 (1998) 269-274.
- [94] J. Barrault, M. Ablelaoui, C. Bouchoule, A. Majesté, J.-M. Tatibouët, A. Louloudi, N. Papayannakos, N.H. Gangas, *Appl. Catal. B* 27 (2000) L225-L230.
- [95] J. Barrault, J.-M. Tatibouët, N. Papayannakos, *C.R. Acad. Sci. Paris, Série IIC : Chim.* 3 (2000) 777.
- [96] J.G. Carriazo, E. Guelou, J. Barrault, J.M. Tatibouët, S. Moreno, *Appl. Clay Sci.* 22 (2003) 303-308.
- [97] J. Carriazo, E. Guelou, J.Barrault, J.M. Tatibouët, R. Molina, S. Moreno, *Water Res.* 39 (2005) 3891-3899.

[98] J. Carriazo, E. Guelou, J. Barrault, J.M. Tatibouët, R. Molina, S. Moreno, *Catal. Today* 107-108 (2005) 126-132.

[99] E. Guelou, J. Barrault, J. Fournier, J.M. Tatibouët, *Appl. Catal. B* 44 (2003)1-8.

Chapitre II :
Synthèse et caractérisation des catalyseurs

Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons les matériaux argileux qui ont été utilisés comme précurseurs et supports dans la synthèse des catalyseurs. Nous détaillerons leurs caractéristiques minéralogiques, chimiques et physico-chimiques.

En Algérie, les réserves de bentonite comptent parmi les plus importantes dans le monde. Elles se trouvent dans l'ouest algérien. On relève en particulier, la carrière de Roussel (Maghnia), dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et celles de M'zila (Mostaganem) avec des réserves de deux millions de tonnes [1].

Cependant, on est appelé à revaloriser au mieux cette importante ressource par traitement physico-chimique en vue d'élargir son domaine d'utilisation notamment celle de la catalyse. De ce fait, l'idée de faire appel aux solides naturels a été envisagée afin de synthétiser des catalyseurs à base d'argiles pour les tester sur les réactions d'oxydations avancées. Toutes les expériences dans ce travail ont été réalisées sur un même lot de Bentonite provenant du gisement de M'zila, (Mostaganem-Algérie). La Bentonite de Mostaganem est une argile naturelle provenant d'un gisement situé à l'ouest de l'Algérie (Figure II.1). Elle a été choisie dans cette étude en raison de la grande réserve et de sa teneur importante en montmorillonite (65%). Ces argiles de couleur marron, grise ou verte présentent par endroit des taches d'oxyde de fer.

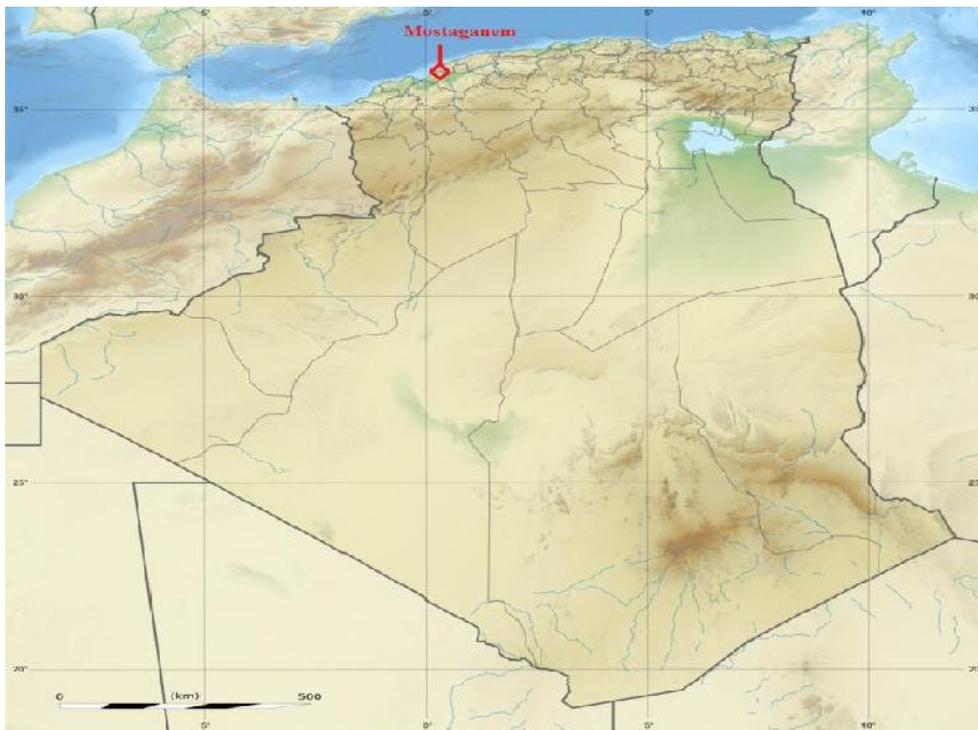


Figure II.1: Carte de localisation de l'argile utilisée dans cette étude

II.1. Préparation des catalyseurs d'argiles pontées

II.1.1. Purification de la Bentonite et préparation de la montmorillonite sodique

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle par homoionisation sodique consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. Il permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres ($<2\mu\text{m}$), qui correspondent à la Montmorillonite homoionique sodique. Nous la symboliserons dans la suite de notre travail par Mt-Na.

Du point de vue pratique, ce procédé de purification consiste à disperser une masse donnée de l'échantillon de bentonite brute naturelle dans un certain volume d'eau distillée, en proportion (1 % p/p), que nous soumettons à une bonne agitation pendant 4 heures avec une vitesse de 400 tr/ min jusqu'à l'homogénéisation complète de la suspension.

La fraction Montmorillonite est obtenue par sédimentation usuelle puis saturée avec NaCl (1M) à $T=80^{\circ}\text{C}$ pendant 2h. La montmorillonite sodique est par la suite lavée jusqu'à conductivité constante et séchée dans une étuve à 50°C pendant 2 jours. Cette opération est suivie par plusieurs lavages successifs avec l'eau distillée.

Par cette méthode, nous récupérons uniquement la montmorillonite sodique qui constitue la Couche gonflante sous-jacente du solide. Nous la symboliserons dans la suite de cette étude par Mt-Na. Les suspensions Montmorillonitiques sont mises dans des cylindres gradués à sédimentation (éprouvette de 2 L) gardées à température ambiante, le temps et la profondeur du prélèvement dépend des dimensions des particules de la fraction.

Par un calcul simple, basé sur la loi de Stokes, on peut déterminer les temps nécessaires pour que les particules de diamètre supérieur à $2\mu\text{m}$ se trouvent en dessous de 10 cm de profondeur. La fraction Montmorillonitique dont la taille des particules est inférieure à $2\mu\text{m}$ est siphonnée par aspiration, à l'aide d'une pipette Robinson-Köhn. L'analyse granulométrique permet la répartition des grains d'une poudre en fonction de leurs tailles.

Les lavages successifs de la bentonite à l'eau distillée ne permettent pas l'élimination de tous les sels. Au fur et à mesure que la concentration du sel dans la suspension diminue, la séparation solide/liquide devient très difficile. C'est pourquoi, nous procédons à une séparation par centrifugation Cette fraction est séchée à 50°C pendant 1 jour.

Le protocole ainsi décrit est représenté par la figure II.2

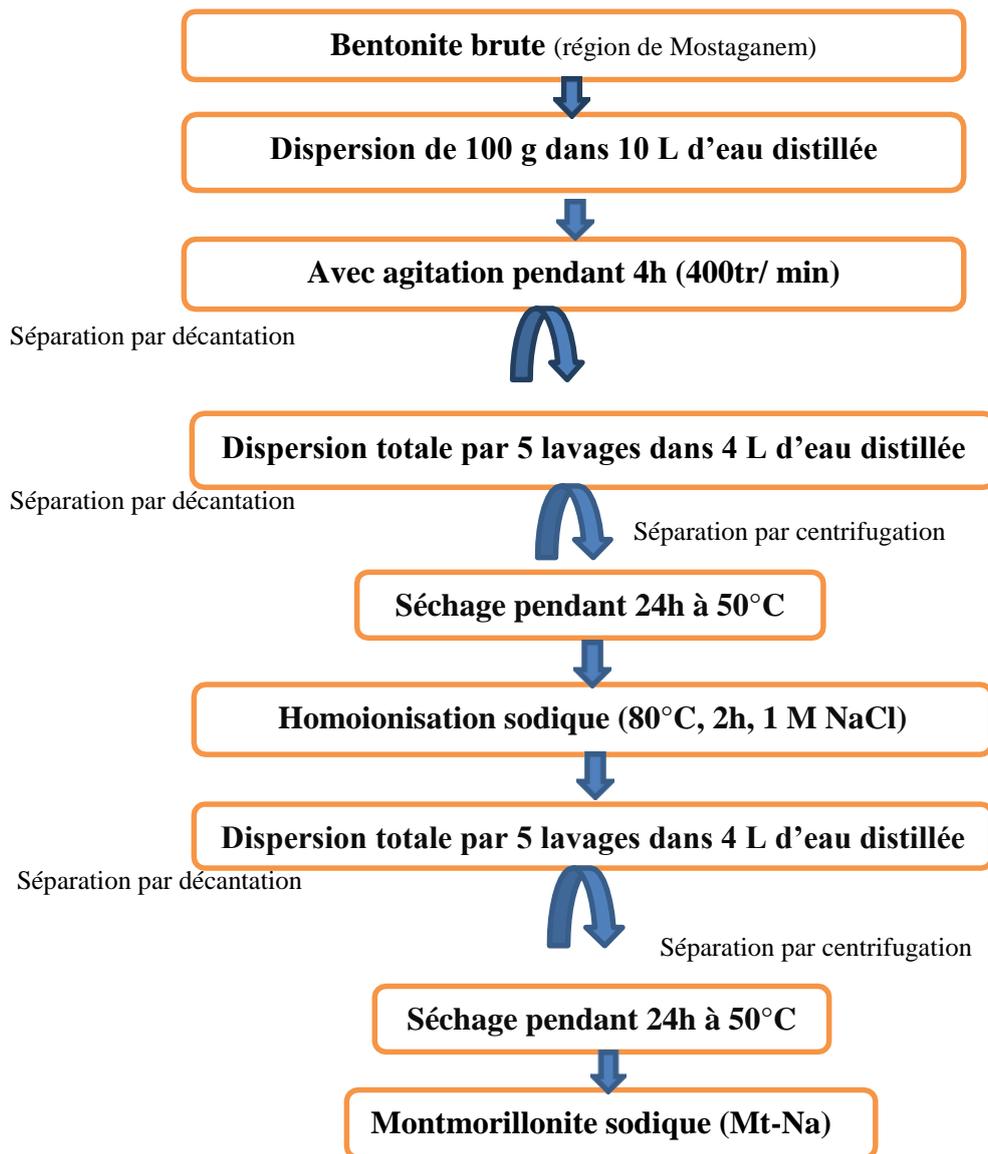


Figure II.2 : Schéma du procédé de préparation de la Montmorillonite sodique

II.1.2. Synthèse des catalyseurs à base de Montmorillonites pontées par polyhydroxométallate de type keggin ($Al_xM_y(OH)_z$)

II.1.2.1. Préparation des polyhydroxométallate Solutions polyhydroxocations

" $Al_xM_y(OH)_z$ "; M(Fe, Cu, La, Co, Ni, Ga)

Dans cette partie de notre travail, nous avons synthétisé dix solutions de polyhydroxométallate à base d'aluminium Al(III), de fer Fe(III), cuivre Cu(II), cobalt Co(II), Nickel Ni (II), lanthanide La (III) et de Gallium Ga (III).

Dans la préparation de ces solutions, nous utilisons le même procédé qui consiste à titrer une solution d'un sel métallique par une solution d'hydroxyde de sodium.

1. Structure de Keggin [$Fe_xAl_{13-x}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}$]⁷⁺

La solution de chlorure de fer $FeCl_3$ (0.4M), à 0.1M est mélangée à une solution de chlorure d'aluminium $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ à 0.2M (rapport $[Fe]/[Al] = 0.25$ mmol/mmol) à température ambiante. Elle est, ensuite, dosée par une solution de NaOH 0.5M ($[OH]/[Fe+Al] = 2.2$). Le mélange réactionnel est mélangé pendant 45min dans un bain à ultra-son (TS540) de puissance 160 watt et de fréquence ultrasonique 35 khz.

Puis laissé au repos pendant 10 jours à température ambiante.

2. Structure de Keggin [$Co_xAl_{13-x}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}$]⁷⁺

La solution de nitrate de Cobalt $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ à 0.1M est mélangée à une solution de chlorure d'aluminium $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ à 0.2M ($[Co]/[Al] = 0.25$ mmol/mmol) à température ambiante. Elle est, ensuite, dosée par une solution de NaOH 0.5M ($[OH]/[Co+Al] = 2,2$).

Le mélange réactionnel est mélangé pendant 45min dans un bain à ultra-son (TS540) de puissance 160 watt et de fréquence ultrasonique 35 khz. Puis laissé au repos pendant 10 jours à température ambiante.

3. Structure de Keggin [$Cu_xAl_{13-x}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}$]⁷⁺

La solution de chlorure de Cuivre ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) à 0.1M est mélangée à une solution de chlorure d'aluminium $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ à 0.2M (rapport $[Cu]/[Al] = 0.25$ mmol/mmol) à température ambiante. Elle est, ensuite, dosée par une solution de NaOH 0.5M (rapport $[OH]/[Cu+Al] = 2,2$).

Le mélange réactionnel est mélangé pendant 45min dans un bain à ultra-son (TS540) de puissance 160 watt et de fréquence ultrasonique 35 khz. Puis laissé au repos pendant 10 jours à température ambiante.

4. Structure de Keggin $[\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{Al}_{13-y-x}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$

La solution de chlorure de fer FeCl_3 (0.4M) à 0.1M est mélangée à une solution de chlorure de cuivre CuCl_3 et de chlorure d'aluminium $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 0.2M (rapport $[\text{Fe}]/[\text{Cu}] = 1$; $[\text{Fe}+\text{Cu}]/[\text{Al}] = 0.25$ mmol/mmol) à température ambiante. Elle est, ensuite, dosée par une solution de NaOH 0.5M (rapport $[\text{OH}]/[\text{Fe}+\text{Cu}+\text{Al}] = 2.4$).

Le mélange réactionnel est mélangé pendant 45min dans un bain à ultra-son (TS540) de puissance 160 watt et de fréquence ultrasonique 35 khz. Puis laissé au repos pendant 10 jours à température ambiante.

5. Structure de Keggin $[\text{Fe}_x\text{La}_y\text{Al}_{13-y-x}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$

La solution de chlorure de fer FeCl_3 (0.4M), à 0.1M est mélangée à une solution de chlorure de lanthanide ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) et de chlorure d'aluminium $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 0.2M ($[\text{Fe}]/[\text{La}] = 1$; $[\text{Fe}+\text{La}]/[\text{Al}] = 0.25$ mmol/mmol) à température ambiante. Elle est, ensuite, dosée par une solution de NaOH 0.5M (rapport $[\text{OH}]/[\text{Fe}+\text{La}+\text{Al}] = 2.2$).

Le mélange réactionnel est mélangé pendant 45min dans un bain à ultra-son (TS540) de puissance 160 watt et de fréquence ultrasonique 35 khz. Puis laissé au repos pendant 10 jours à température ambiante.

6. Structure de Keggin $[\text{Ni}_x\text{Al}_{13-x}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$

La solution de chlorure de Nickel NiCl_3 (0.4M), à 0.1M est mélangée à une de chlorure d'aluminium $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 0.2M (rapport $[\text{Ni}]/[\text{Al}] = 0.25$ mmol/mmol) à température ambiante. Elle est, ensuite, dosée par une solution de NaOH 0.5M ($[\text{OH}]/[\text{Ni}+\text{Al}] = 2.2$).

Le mélange réactionnel est mélangé pendant 45min dans un bain à ultra-son (TS540) de puissance 160 watt et de fréquence ultrasonique 35 khz. Puis laissé au repos pendant 10 jours à température ambiante.

7. Structure de Keggin $[\text{Ni}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{13-y-x}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$

La solution de chlorure de Nickel NiCl_3 (0.4M), à 0.1M est mélangée à une solution de chlorure de Gallium GaCl_3 et de chlorure d'aluminium $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 0.2M ($[\text{Ni}]/[\text{Ga}] = 1$; $[\text{Ni} + \text{Ga}]/[\text{Al}] = 0.25$ mmol/mmol) à température ambiante. Elle est, ensuite, dosée par une solution de NaOH 0.5M (rapport $[\text{OH}]/[\text{Ni}+\text{Ga}+\text{Al}] = 2.2$).

Le mélange réactionnel est mélangé pendant 45min dans un bain à ultra-son (TS540) de puissance 160 watt et de fréquence ultrasonique 35 khz. Puis laissé au repos pendant 10 jours à température ambiante.

Tout au long de cette étude, reviendront les notations " $\text{Al}_x\text{Fe}_y(\text{OH})_z$ ", " $\text{Al}_x\text{Cu}_y(\text{OH})_z$ " , " $\text{Al}_x\text{Co}_y(\text{OH})_z$ " " $\text{Al}_x\text{Fe}_y\text{Cu}_n(\text{OH})_z$ ", " $\text{Al}_x\text{Fe}_y\text{La}_n(\text{OH})_z$ " et " $\text{Al}_x\text{Ni}_y(\text{OH})_z$ " et " $\text{Al}_x\text{Ni}_y\text{Ga}_n(\text{OH})_z$ "

qui désigneront à chaque fois les polycations fournis respectivement par les solutions pontantes voir Tableau II.1.

Tableau II.1 : Présentation des caractéristiques de la solution pontante (solution polyhydroxoméталate) utilisée pour l'intercalation des piliers.

Solutions pontantes	$Al_xFe_y(OH)_z$	$Al_xCu_y(OH)_z$	$Al_xCo_y(OH)_z$	$Al_xFe_yCu_n(OH)_z$	$Al_xFe_yLa_n(OH)_z$
Temps de sonification (min)	45	45	45	45	45
Symbole	Fe /Al	Cu/Al	Co/Al	Fe.Cu/Al	Fe.La/Al
Rapport molaire %	20	20	20	20	20
Temps de vieillissement (jours)	10	10	10	10	10

Solutions pontantes	$Al_xNi_y(OH)_z$	$Al_xNi_yGa_n(OH)_z$
Temps de sonification (min)	45	45
Symbole	Ni/Al	Ni.Ga/Al
Rapport molaire %	20	20
Temps de vieillissement (jours)	8	8

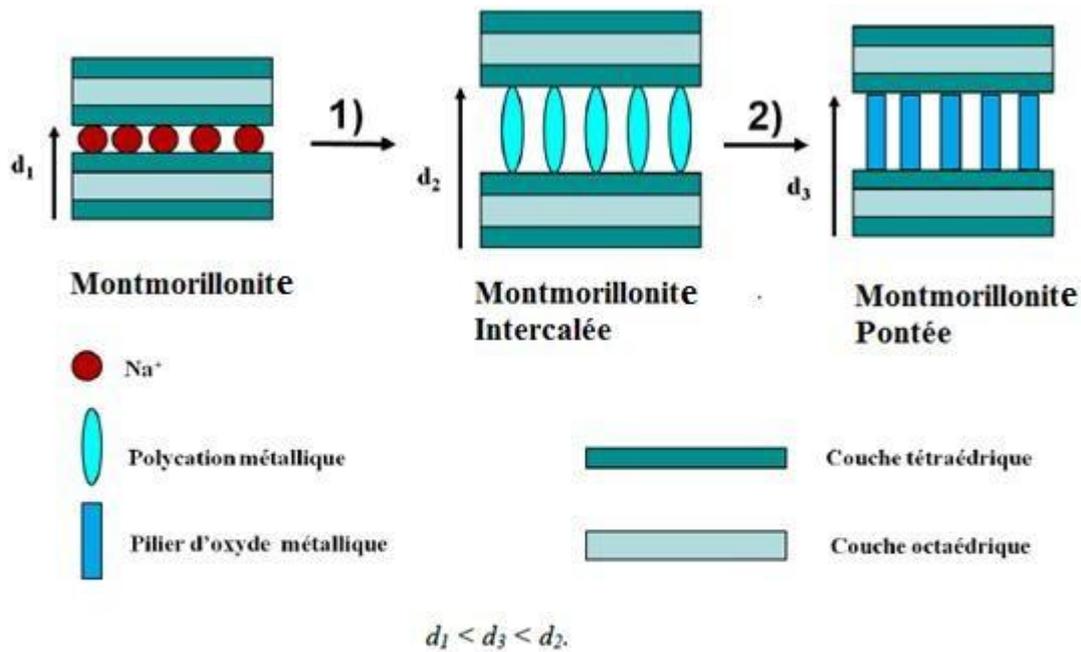
II.1.2.2. Intercalation du complexe Al_xM_y dans la Montmorillonite

Le pontage consiste à intercaler le complexe polymérique d'aluminium dans l'espace interfoliaire de la Mt-Na. Nous avons choisi le rapport Al/Mt-Na= 10 mmol/g qui semble avoir donné des résultats satisfaisants dans la littérature [2-4]. Ce rapport permet d'obtenir une distance basale optimale entre les piliers [5-6]. La solution intercalante est ensuite ajoutée goutte à goutte (2 mL/min) à une suspension de montmorillonite Mt-Na à 1 % avec un rapport Al_xM_y /argile = 10 mmol/g. La suspension argileuse ainsi obtenue est filtrée sous vide, lavée plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à l'élimination des ions chlorures (test avec $AgNO_3$) et séchée à 50°C. Ces produits sont alors par la suite calcinés.

II.1.2. 3. Calcination des matériaux

Les Montmorillonites intercalées sont calcinées dans un four à moufle à programmation de température. Tous les catalyseurs préparés à base de Mt pontée à polycation, sont calcinés à 500°C pendant 2 h avec une vitesse de chauffage de 5°C/minute.

La figure II.3 représenté les différentes étapes du procédé de pontage.



Etape 1 : intercalation de l'oligomère cationique du métal

Etape 2 : calcination

Figure II.3 : Représentation schématique des étapes mises en jeu dans la technique de pontage des Montmorillonites

II.1.2.4. Imprégnation des catalyseurs

Imprégnation du palladium sur les montmorillonites pontées (Mt-Ni/Al, Mt-Ni.Ga/Al)

Les matériaux contenant 1 % Pd sont préparés à température ambiante sous une agitation forte par le biais d'une imprégnation à voix humide de la montmorillonite intercalée au polyhydroxymetallate en tant que support avec la quantité appropriée du PdCl₂ dissout dans l'acide chlorhydrique (1M), et mis en contact pendant 24 h.

Les échantillons sont séchés à 65 °C pendant 24 h ensuite calciné sous air à 500 °C pendant 2h avec une rampe de chauffage de 5 °C/min.

II.1.3. Synthèse des catalyseurs à base de Montmorillonites pontée par polyoxométalate de type keggin (PW₁₂, PMo₁₂)

II.1.3.1. les réactifs chimiques

L'acide phosphotungstique (H₃PW₁₂O₄₀ · xH₂O), l'acide molybdophosphorique (H₃PMo₁₂O₄₀ · xH₂O), le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) et le tétraéthylorthosilicate (TEOS) ont été fournis par Sigma Aldrich.

II.1.3.2. Préparation des catalyseurs

Une quantité de 2,50 g de Mt-Na a été dispersée dans 250 ml l'eau MilliQ (eau pure distillée obtenue par distillateur-MilliQ), homogénéisée à l'aide d'un agitateur magnétique. Le CTAB a été ajouté goutte à goutte à la suspension et agité pendant 2 h. Un mélange de gel a été formé. Ensuite, le pH du gel est ajusté vers 2 par l'ajout d'une solution HCl de concentration 0.1M. Par la suite, une quantité requise de HPA (HPW ou de HPMo) a été dissoute dans l'eau et ajoutée goutte à goutte dans le gel sous agitation. Le mélange ainsi obtenu est agité pendant 4h, on ajoute ensuite au mélange du TEOS, le tout est agité pendant 12 h à température ambiante. Le ratio massique : Na-Mt, CTAB, TEOS et H₂O était de: 1 / 0,5 / 1/100. La quantité de POM ajoutée pour un rapport: (POM) / argile est de 0,1 mmol/g.

Les suspensions ont été maintenues en contact avec la solution à la température ambiante pendant 24 h, puis séparées par centrifugation et ensuite lavées (5 centrifugations suivies de 5 lavages). Les produits solides intercalés ont été finalement séchés à 65 °C et calcinés à 400 °C selon deux protocoles de calcination. Les matériaux synthétisés ont été désignés comme Mt-PW et Mt-PMo en fonction de l'HPA utilisé, HPW ou HPMo, respectivement.

II.1.3.3. Calcination des matériaux

Les échantillons préparés sont calcinés sous air dans le domaine de températures compris entre 20 et 400 °C avec deux Protocoles.

1. Protocole thermique 1:

A partir d'une température initiale 20 °C ; on réalise un chauffage à une vitesse de 2 °C/min jusqu' à 400 °C, cette dernière maintenue constante pendant 2h. Suivie d'un refroidissement systématique de 16h, figure II.4

2. Protocole thermique 2:

A partir d'une température initiale 20 °C ; on réalise un chauffage à une vitesse de 2 °C/min jusqu' à 400 °C cette dernière maintenue constante pendant 4h. Suivie d'un refroidissement systématique de 16h, figure II.4

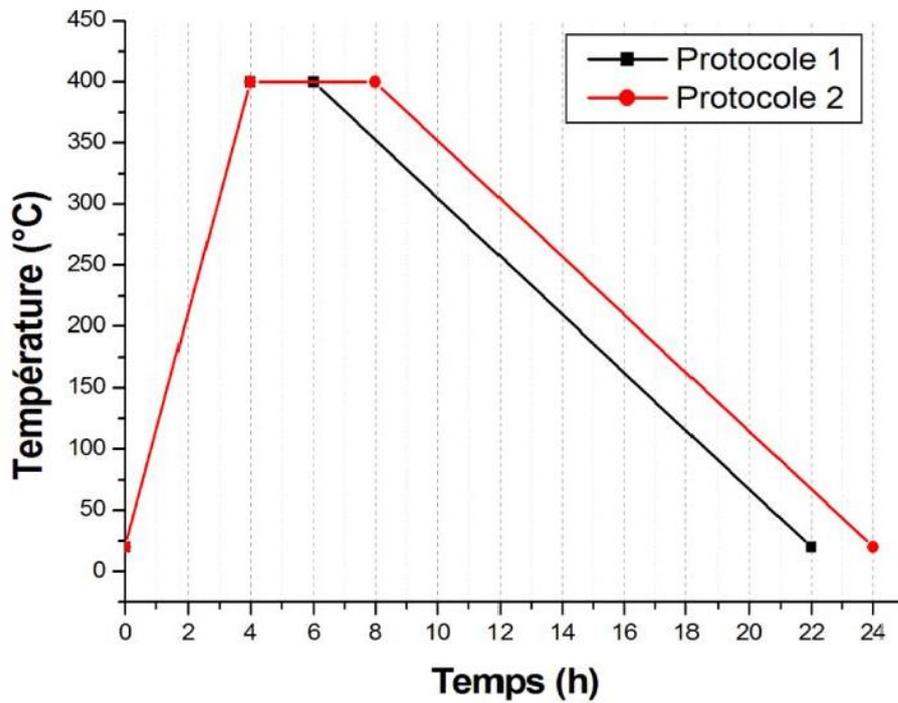


Figure II.4 : Protocole suivi pour la calcination des Mt-POM

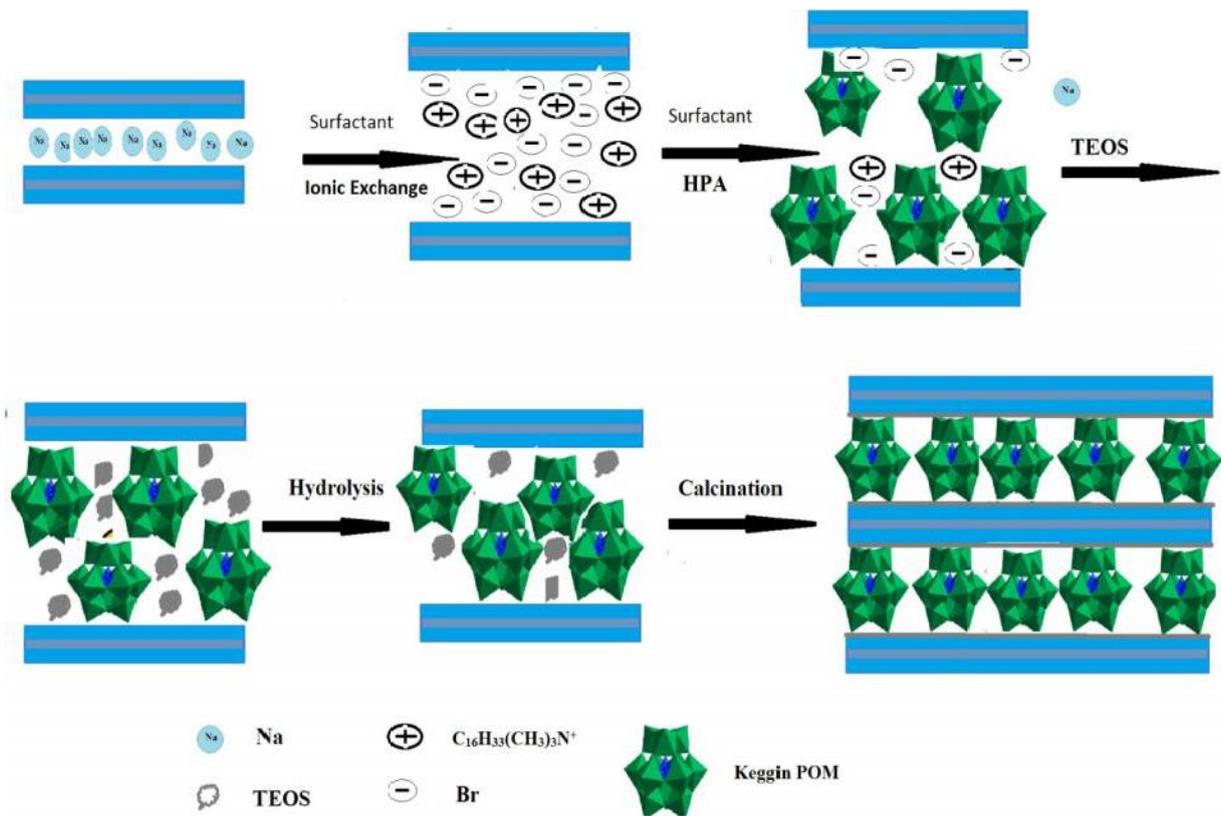


Figure II.5 : Représentation schématique des étapes mises en jeu dans la technique de pontage des Montmorillonites par polyoxométallate de type keggin

II.1.3.4. Imprégnation des catalyseurs

Cette étape de préparation des catalyseurs a été effectuée par l'incorporation de deux éléments séparément : une fois avec le Pd et une fois avec le Pt [7].

II.1.3.4.1. Imprégnation du palladium sur les montmorillonites pontées au POM (Pd Mt-POM)

Le Palladium a été imprégné par voie humide sur les montmorillonites pontées avec une solution de Chlorure de Palladium. Cette dernière a été préparée par dissolution du PdCl_2 dans HCl (1M). Ensuite, le solide humide a été soumis à un séchage à $65\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 14 h, suivi d'une calcination à $400\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h avec une vitesse de chauffage de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Les catalyseurs préparés, avec une charge nominale de 1% en masse de Pd, ont été désignés comme Pd Mt-PW et Pd Mt-PMo.

II.1.3.4.2. Imprégnation du Platine sur les montmorillonites pontées au POM (Pt Mt-POM)

La phase active métallique Pt a été introduite dans la structure Mt-POM par imprégnation par voie humide d'une solution de H_2PtCl_6 (8% en masse de Pt). Le solide humide a été séché pendant 2 h à température ambiante. Ensuite séché à une température de $110\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 14 h, le solide une fois séché est calciné jusqu'à $400\text{ }^\circ\text{C}$ avec une vitesse de chauffage de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ puis maintenue à la température de $400\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2h, la calcination a été réalisée sous atmosphère d'air. Après imprégnation, Les catalyseurs préparés, avec une charge Pt nominale de 1% en masse de Pt, ont été désignés comme Pt Mt-PW et Pt Mt-PMo. La fraction de particules inférieures à $100\text{ }\mu\text{m}$ a été séparée par tamisage et réservée pour des expériences HDC et POA. Avant d'utiliser les catalyseurs, La phase active métallique (Pt, Pd) a subi une réaction de réduction in situ par un flux continue de H_2 ($35\text{ N mL}/\text{min}$) à une température ($90\text{ }^\circ\text{C}$) pendant 2 h.

II.2. Méthodes et techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des catalyseurs synthétisés

Le but de cette partie est de présenter les techniques de caractérisation des solides (catalyseurs) ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés.

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) a permis de caractériser les phases minéralogiques présentes dans les échantillons et de préciser autant que possible la nature des minéraux argileux (qualitativement et semi-quantitativement). L'analyse a été réalisée à l'aide d'un **Diffractomètre PANalytical: XPERT-PRO** (Figure. II.6), tube radiogène céramique à anticathode de cuivre. Puissance du générateur à RX: 40 mA, 45 kV. La longueur d'onde $\text{CuK}\alpha$:1,5418Å, Angle de départ (2 θ): 2°, Angle final (2 θ): 70°; taille du pas (2 θ): 0,0170°, temps du pas 91,7599s. Le logiciel utilisé pour l'acquisition des données est le **DataCollector de PANalytical**. Les diffractogrammes ainsi obtenus, à l'aide d'un diffractomètre à rayons X, sont interprétés. Les positions et les intensités des pics observés sont comparés aux fichiers de référence **PDF-ICDD** (Powder Diffraction File - International Center for Diffraction Data) pour l'identification des phases minéralogiques présentes. La méthode d'investigation par diffraction des rayons X (DRX) utilisée est la méthode des poudres. Elle consiste à analyser une poudre totale sèche et désorientée. Elle permet l'identification qualitative des minéraux présents. L'analyse a été réalisée au laboratoire du centre nucléaire d'Alger.



Figure.II.6 : Diffractomètre PANalytical: XPERT-PRO

II.2. 2. Analyse élémentaire par fluorescence X (XRF)

La méthode d'analyse par fluorescence X a connu un grand succès grâce à sa rapidité, sa simplicité de mise en œuvre, sa faculté de doser plusieurs éléments pour le même échantillon, la grande universalité des éléments dosables. C'est une méthode non destructive, qui exploite la fluorescence des éléments dans le domaine des rayons X, pour obtenir les renseignements quantitatifs sur la composition de l'échantillon. Les analyses ont été effectuées sur un PHILIPS (PW4025) X-Ray Fluorescence Spectromètre (Figure. II.7) équipé d'un tube RX à anode au Rhodium (Rh) tension maximale: 30 kV, puissance maximale: 9 W, courant maximal 01 mA. Les limites de détection se situent à environ 0.01% pour les éléments majeurs.

Le spectromètre est un instrument d'analyse par dispersion d'énergie, contrôlé par un microprocesseur simultanément, conçu pour la détection et la mesure des éléments dans les échantillons solides, poudres et liquides du sodium à l'uranium.

Le spectromètre PW4025 MiniPal possède un passeur d'échantillon à 12 positions. Les conditions analytiques sont les suivantes : intensité de courant : 20 μ A, tension d'accélération : 13 kV. Le temps de comptage est de 60 secondes pour tous les éléments chimiques dosés, 1 bar de pression de gaz Hélium. Les analyses sont obtenues en % poids d'oxydes.



Figure.II.7 : Spectromètre de fluorescence X (XRF) (PW4025 MiniPal)

II.2. 3. Spectrométrie de fluorescence X à réflexion totale (TXRF)

La spectrométrie de fluorescence X à réflexion totale (TXRF) est la seule technique de rayons X permettant d'obtenir une limite de détection se situant dans les plages de parties par milliard (ppb). La TXRF est la méthode de choix pour une analyse multi-élémentaire rapide quantitative et semi-quantitative de traces. Ses avantages sont évidents en ce qui concerne les échantillons de faibles tailles, les échantillons à forte teneur matricielle et les types d'échantillons qui changent fréquemment. La composition chimique de l'ensemble des matériaux a été analysée par un équipement de spectrométrie de fluorescence X à réflexion totale (TXRF), de marque BRUKER S2 PICOFOX (Figure.II.8) possédant un tube en

molybdène, après dissolution des échantillons solides dans un mélange d'acide (nitrique, chlorhydrique et sulfurique). L'intensité du courant utilisé pour cette analyse est de 0,6mA sous une tension de 50KV. La lixiviation possible des métaux des matériaux dans les effluents été analysée par couplage inductif à plasma et spectroscopie de masse (ICP-MS) à l'aide d'un appareil de type 6000 Elan Sciex Perkin-Elmer (Figure.II.9).



Figure.II.8: Spectromètre de fluorescence X à réflexion totale (TXRF) BRUKER S2 PICOFOX



Figure.II.9: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP- MS)

III.2. 4. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres IRTF ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre de marque (Jasco FT/IR-4200) (**Figure.II.10**), sur une gamme 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} .

Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille en KBr (1/200 en poids).



Figure.II.10 : Spectromètre Jasco FT/IR-4200

II.2. 5. Mesures texturales

La surface spécifique des argiles est estimée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (-195 °C). Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée, pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote. Les mesures texturales sont effectuées à l'aide d'un appareil volumétrique d'adsorption d'azote automatisé de marque Quantachrome Nova (Figure.II.11) permettent de mesurer la surface BET à partir d'une surface spécifique $0,01\text{m}^2/\text{g}$ et les courbes isothermes d'adsorption/désorption d'azote de $10^{-4}P/P_0$ à $P/P_0=1$, pour l'analyse de la taille des pores.

Le Quantachrome Nova est composé de 4 ports d'analyse pour la mesure simultanée de 1 jusqu'à 4 échantillons. De postes de dégazage intégrés et de Clavier intégré permettant une utilisation autonome pour les mesures courantes. Des fonctions supplémentaires sont disponibles en utilisant le logiciel NovaWin pour le contrôle de l'instrument et pour le traitement de données, y compris la bibliothèque complète de Quantachrome pour les analyses de surface spécifique, et de taille des pores, avec les méthodes classiques et modernes (DFT, NLDFT, BJH). Les échantillons (200 mg) sont soumis au préalable à une désorption à pression réduite ($<10^{-4}\text{Torr}$), à une température 150 °C, pendant une durée de 2 heures.



Figure.II.11 : Quantachrome Nova

II.2. 6. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Une substance soumise à un traitement thermique peut subir des modifications de ses propriétés physico-chimiques, l'analyse thermique permet d'observer ces modifications en fonction de la température. Parmi les techniques mises en œuvre, on peut citer l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

Le principe de cette technique consiste à suivre en continu la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. L'échantillon, placé dans une nacelle en alumine suspendue au fléau d'une balance, se trouve dans une enceinte à température contrôlée. L'équilibre de la balance est assuré par un système de compensation électromagnétique. La variation de la masse, donnée par le système de rééquilibrage, est enregistrée en fonction de la montée en température. Dans notre étude, l'analyse thermique ATD couplée à l'ATG a été réalisée à l'aide d'un appareil de marque (Mettler-Toledo TGA/SDTA 85e) Mettler-Toledo TGA/SDTA 85e (Figure.II.12) sur des prises de masse de 40 mg environ des différents échantillons chauffés de l'ambiante à 900 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min.



Figure. II.12 : Mettler-Toledo TGA/SDTA 85e

II.2. 7. Capacité d'Echange Cationique (CEC)

Les argiles sont caractérisées par une capacité d'échange cationique, qui est définie comme étant le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs présents dans leurs espaces interfoliaires, pour équilibrer la charge électrique de 100 g d'argile calcinée. La CEC des minéraux argileux est exprimée en meq/100g. Parmi les nombreuses méthodes proposées pour la mesure de la capacité d'échange cationique, nous avons retenu la méthode de Mantin et Glaeser [21] utilisant le cobaltihexamine. Cette méthode, est basée sur une mesure colorimétrique, permettant de déterminer dans le surnageant, au moyen d'un spectromètre UV-visible, la concentration en cobaltihexamine non retenue par l'argile à partir de l'absorbance.

Comme l'intercalation est le résultat de l'échange cationique entre les cations interfoliaires Na^+ compensateurs de charge et le polycation métallique, précurseur des piliers, il est évident que pour de raisons d'encombrement et de taille, tous les sites échangeables ne peuvent être occupés par les piliers. La mesure du nombre de sites non échangés par les espèces polycationiques peut être une indication sur l'étendu de l'intercalation : c'est la capacité d'échange cationique (C.E.C) résiduelle. L'agent de dosage utilisé est le chlorure de cobaltihexamine ($\text{Cl}_3\text{CO}(\text{NH}_3)_6$), un sel jaune orangé dont les solutions aqueuses sont dosées par UV-Visible, à une longueur d'onde de 472 nm ; en se référant à une solution étalon de 0,05 N.

Mode opératoire :

La solution étalon de chlorure de cobaltihexamine (0,05 N) est dosée au préalable, afin d'avoir l'absorbance de référence $A = 472_i$

2 g d'argile séchée est ajoutée à 40 mL de chlorure de cobaltihexamine (0,05 N), Après un temps d'agitation de 1 h, la solution est filtrée puis dosée pour obtenir l'absorbance $A = 472_f$.

La Capacité d'échange cationique C.E.C est calculée comme suit :

$$\text{CEC}_{A472} = [(A472_i - A472_f) / A472_i] * 50 * V/m * 100$$

Où $A472_i$ et $A472_f$ correspondant respectivement aux absorbances initiale et finale de la solution 0,05 N, (50 meq L^{-1}) de cobaltihexamine et de la solution filtrée.

V : volume en litre de la solution 0,05 N de chlorure de cobaltihexamine ajouté à l'argile (0,04 L).

m : masse d'argile utilisée (2g)

Références

- [1] C. Abdelouahab, H.Ait Amar, T.Z. Obretenov et A. Gaid, Physicochemical and structural characteristics of some bentonite clays for north-western Algeria, *Analysis*, 16 (1988) 292-299
- [2] Maria Andrea De Leon, Marta Sergio, Iron-pillared clays as catalysts for dye removal by the heterogeneous photo-Fenton technique. *Reac Kinet Mech Cat.*, 2013, 110, 101–117.
- [3] M.J. Martinez-Ortiz, G. Fetter, J.M. Dominguez, Catalytic hydrotreating of heavy vacuum gas oil on Al- and Ti-pillared clays prepared by conventional and microwave irradiation methods. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2003, 58, 73–80.
- [21] C.B. Molina, J.A. Casas, J.A. Zazo, J.J. Rodríguez, A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation. *Chem. Eng. J.*, 2006, 118, 29–35.
- [4] J.G. Carriazo, R. Molina, S. Moreno, A study on Al and Al–Ce–Fe pillaring species and their catalytic potential as they are supported on a bentonite. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2008, 334, 168–172.
- [5] A. Olaya, G. Blanco, S. Bernal, S. Moreno, R. Molina, Synthesis of pillared clays with Al–Fe and Al–Fe–Ce starting from concentrated suspensions of clay using microwaves or ultrasound, and their catalytic activity in the phenol oxidation reaction. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2009, 93, 56–65.
- [6] M.N. Timofeeva, M.E. Malyshev, V.N. Panchenko, FeAl₁₂-Keggin type cation as an active site source for Fe, Al-silica mesoporous catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 95 (2010) 110–119
- [7] A.H. Pizarro, C.B. Molina, J.A. Casas, J.J. Rodríguez, Catalytic HDC/HDN of 4-chloronitrobenzene in water under ambient-like conditions with Pd supported on pillared clay, *Appl. Catal. B.* 158–159 (2014) 175–181.

Chapitre III :
Discussion des résultats de la caractérisation
des différents catalyseurs synthétisés

III.1. Catalyseurs à base de Montmorillonite pontée par polyhydroxométallate de type Keggin ($Al_xM_y(OH)_z$)

III.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse minéralogique montre que la Bentonite naturelle de Mostaganem comporte, outre les minéraux des argiles (Montmorillonite, illite), des minéraux non argileux (phases cristallines) représentés essentiellement par du quartz, feldspath et de la calcite. Les diffractogrammes des argiles précurseurs (la Bentonite naturelle et la Montmorillonite sodique Mt-Na), sont rapportés sur les figures III.1 et III.2.

Les raies de diffraction observées ont été comparées à toutes les smectites naturelles répertoriées dans les bases de données, à savoir : la montmorillonite-15A (JCPDS 029-1498); la montmorillonite-22A (JCPDS 029-1499) et la Beidellite-12A (JCPDS 043-0688). Les feuillets des montmorillonites sont constitués d'une couche octaédrique (essentiellement d'Aluminium ou du Magnésium) comprise entre deux couches de Silice en coordination tétraédrique (structure dite T.O.T ou 2:1). L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace inter-feuillet y associé est d'environ quatorze (14) Å.

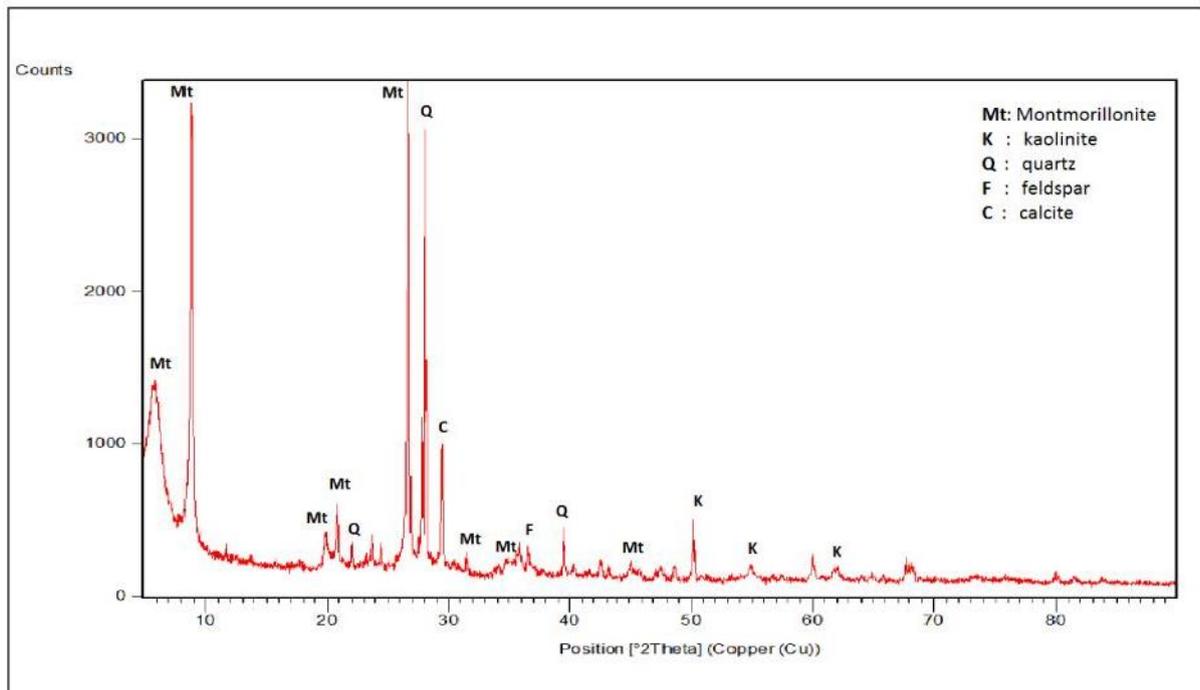


Figure.III.1 : Diffractogramme de la Bentonite naturelle de Mostaganem

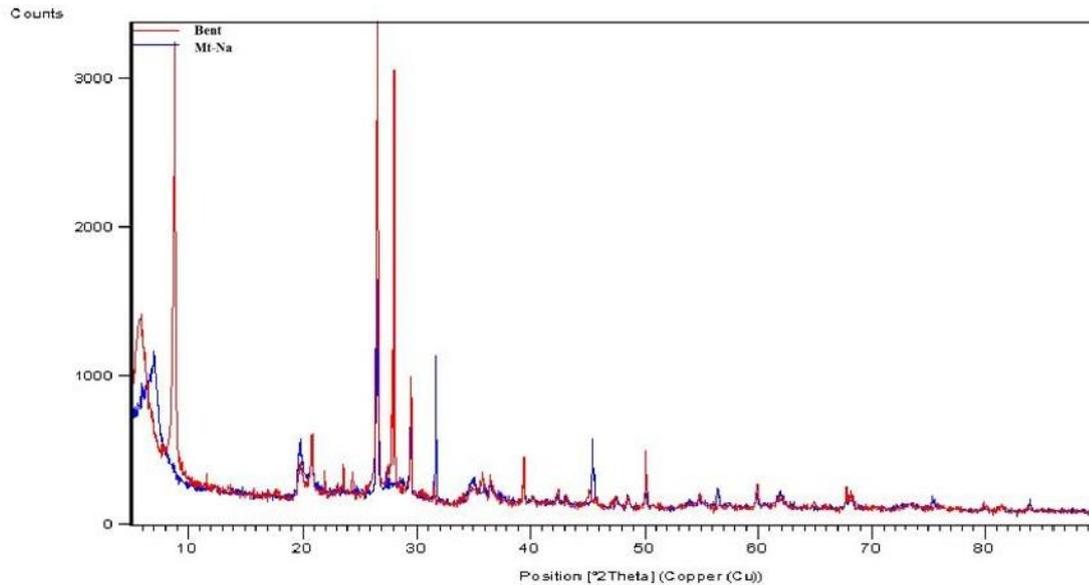


Figure III.2 : Diffractogrammes RX de la Bentonite naturelle et de la Montmorillonite Sodique

Le diffractogramme de la Bentonite naturelle révèle principalement les pics caractéristiques de la Montmorillonite ($5.8^\circ, 8.8^\circ, 12.8^\circ, 19.8^\circ, 20.9^\circ, 36.6^\circ, 45.5^\circ$) [1,2]. L'examen de ces spectres, énuméré sur la figure III.2, met en exergue la bonne purification de la Bentonite dans la mesure où on peut aisément vérifier :

- La disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines relatives aux impuretés, particulièrement celle de l'Illite et du Quartz situées respectivement à $2\theta = 9$ et $2\theta = 26,8$;
- L'intensification de certaines raies localisées à $2\theta = 5,7$ et 29 ;
- L'apparition de nouvelles raies dissimulées au début par le Quartz principalement à $2\theta = 15$ et 21 .

Les résultats d'analyse minéralogique montrent aussi, la diminution de la distance réticulaire, qui passe de 13 \AA à 12 \AA . Cette diminution est due au remplacement des cations du Calcium (Ca^{+2}), du Magnésium (Mg^{+2}) et du Potassium (K^+) par ceux du Sodium (Na^+), ainsi la migration des cations du Sodium (Na^+) de la solution vers l'espace interfoliaire de la Montmorillonite est confirmée.

Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par DRX après avoir subi une calcination sous air à une température de $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Sur la figure III.3, il est ciblé d'identifier les espèces métalliques présentes dans les matériaux synthétisés et réticulés aux plans 001 ainsi que la stabilité des argiles à piliers en fonction de la température de calcination et leur composition chimique.

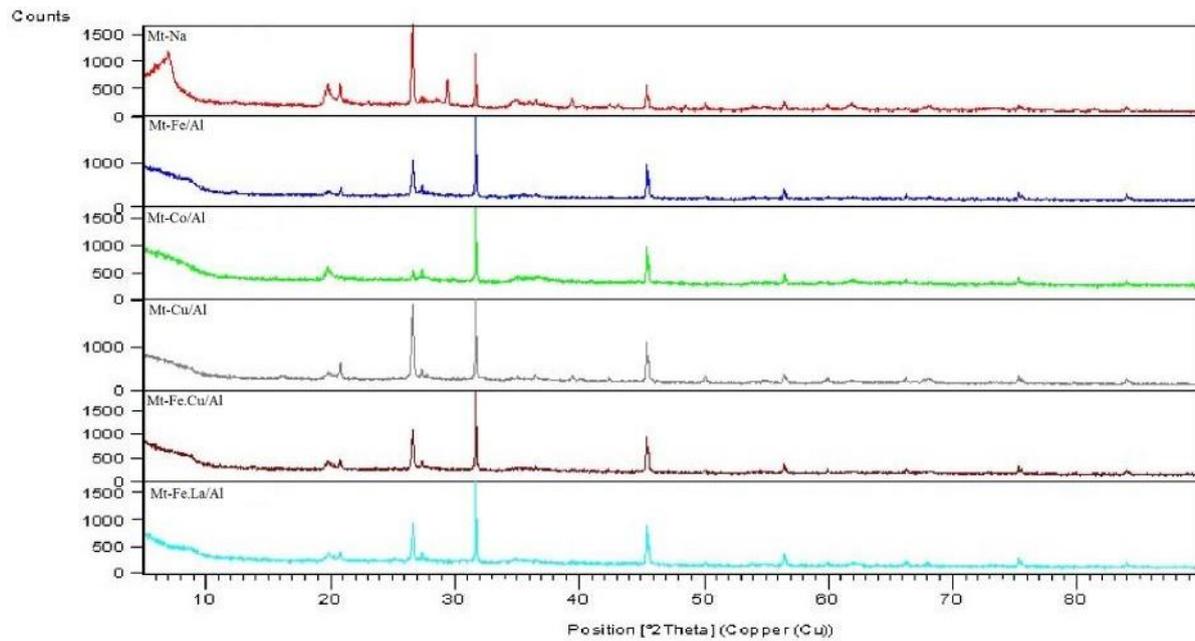


Figure III.3: Diffractogrammes RX de la Montmorillonite Sodique et les Montmorillonites pontées

Les échantillons synthétisés développent des ouvertures de feuillets dont les valeurs se situent dans un domaine souvent rencontré dans les solides microporeux et qui varient entre 16 Å et 19 Å, par conséquent, la hauteur des piliers est de l'ordre de 6 à 9 Å. Rappelons que la Montmorillonite de Mostaganem, une fois purifiée et séchée, présente une distance réticulaire de 12 à 13 Å, et qui se voit chuter à 9 Å lorsqu'elle est calcinée jusqu'à 500 °C. Cette dernière valeur correspond à l'épaisseur du feuillet 2 :1 [2]. Dans le cas de l'intercalation par les polycations, l'expansion des feuillets de la Montmorillonite est de l'ordre de 8 Å. Cette hauteur correspond approximativement à l'épaisseur du polycation de type Aluminium.

L'augmentation de l'espace interfoliaire avec l'accroissement de la distance réticulaire d_{001} , passe de 9 Å à 18 Å. Cette augmentation de la distance basale est engendrée par l'insertion des espèces polycations de kegginn dans les espaces interlamellaires lors du pontage de la montmorillonite.

III.1.2. Analyse élémentaire des matériaux

Le Tableau III.1 présente les compositions chimiques élémentaires de la Bentonite naturelle, de la montmorillonite, de la montmorillonite Sodique (Mt-Na) ainsi que les catalyseurs de la montmorillonite pontée, obtenues par un spectromètre de Fluorescence des Rayons X (XRF). La teneur en Silicium est d'environ 16,8 et 16,9 % respectivement, pour la bentonite et la montmorillonite alors que celle en Aluminium est de 5,36 et 5,4% (Tableau III.2). A noter que les teneurs en Aluminium obtenues sont proches d'une part de celles trouvées par Jiang *et al.* [3] sur des montmorillonites, et d'autre part sont bien en accord avec les résultats de la diffraction des rayons X (DRX).

La teneur en Fer (3,01 % et 3,1 % respectivement pour la Bentonite brute et la montmorillonite) montre son abondance dans les minéraux argileux, cependant, les teneurs en Potassium sont inférieures à 0,5 %. La forte teneur en Calcium de l'échantillon de la Bentonite (5%) est due probablement à la proportion élevée d'argiles 2:1 (Montmorillonite dont la structure est dite T.O.T).

Tableau III.1: La composition chimique de la bentonite et de la montmorillonite pontée par L'analyse (XRF)

Wt %	Bt	Mt-Na	Mt-Fe/Al 10 mmol/g	Mt-Cu/Al 10 mmol/g	Mt-Co/Al 10 mmol/g	Mt-Fe.Cu/Al 10 mmol/g	Mt-Fe.La/Al 10 mmol/g	Mt-Ni/Al 10 mmol/g	Mt-Ni.Ga/Al 10 mmol/g
Na₂O	0.25	5	0.23	0.24	0.26	0.20	0.25	0.41	0.55
MgO	0.39	0.65	0.01	0.05	0.08	0.01	0.01	0.02	0.07
Al₂O₃	13.96	15.2	22	14.15	30	27	31	38.19	29.45
SiO₂	65.83	70.10	25.77	31.26	28.74	25.8	25.75	34.51	40.67
K₂O	2.89	1.71	1.1	1.77	0.68	1.1	1	1.8	1.6
CaO	5.28	0.51	0.91	0.68	0.33	0.99	1.6	0.7	0.81
TiO₂	1.09	0.84	0.51	0.48	0.2	0.56	0.55	0.73	0.98
Fe₂O₃	10.17	6.36	50.2	6.56	6.92	24.2	32.3	9.15	11.5
CuO	0	0	0	30.4	0	19.7	0	0	0
Co₃O₄	0	0	0	0	33.1	0	0	0	0
Ni	0	0	0	0	0	0	0	12.83	4.1
La	0	0	0	0	0	0	7.7	0	0
Ga	0	0	0	0	0	0	0	0	8.92
SiO₂/ Al₂O₃	4.71	4.61	1.73	1.03	0.9	0.9	0.9	0.9	1.38

Tableau III.2:La composition chimique de la bentonite et de la montmorillonite pontée par L'analyse TXRF

Composition (wt %)	Na	Mg	Al	Cl	Si	K	Ca	Ti	Fe	Ni	Ga	Pd
Bt	0.28	0.5	5.36	0.02	16.8	1.36	5.31	0.29	3.07			
Mt	0.3	0.4	5.4	0.01	16.9	1.4	5.3	0.30	3.1			
Mt-Na	5.4	0.1	6.3	0.02	18.6	1.2	0.51	0.25	2.73			
Mt-Ni/Al	0.9	0.09	10.42	0.01	9.42	0.81	0.33	0.22	2.5	3.5	0	
Mt-Ni.Ga/Al	0.5	0.1	7.35	0.04	10.16	0.91	0.19	0.24	2.9	1.01	2.23	
Pd Mt-Ni/Al	0.8	0.09	14.57	1.27	12.71	1.13	0.44	0.31	4.13	5.67		1.10
Pd Mt-Ni.Ga/Al	0.4	0.1	8.81	0.51	13.48	0.96	0.2	0.27	3.34	1.15	2.69	0.90

Les résultats de l'analyse chimique de la Bentonite brute, la montmorillonite Sodique Mt-Na et les catalyseurs de la montmorillonite pontée par des polycations indiquent l'intercalation des polycations entre les feuilles de la Montmorillonite et dont le rendement est de 100 %. Une augmentation sensible de la concentration de l'oxyde de sodium (Na_2O), qui passe de 0,25 % à 5 %, est enregistrée lors du traitement de la montmorillonite purifiée par le sel de chlorure de sodium (NaCl) pendant deux heures à une température de 80 °C.

Cet accroissement est dû à l'échange ionique qui a eu lieu entre les ions de la Montmorillonite et l'ion sodium issu du sel du chlorure de sodium (NaCl), autrement dit, une diminution de la teneur en oxydes de calcium et de magnésium (CaO et MgO) et le résultat du remplacement de leurs cations par ceux du sodium. Une nette diminution de la concentration en oxyde de sodium (Na_2O) dans la montmorillonite pontée par rapport à celle sodique, est observée avec un taux de 90%. Ceci démontre que dans toutes les matrices le cation du sodium est facilement échangeable avec les polycations métalliques.

III.1.3. Mesures texturales

Cette technique procure des informations qui permettent par la suite de remonter aux différentes interactions intervenant dans le phénomène de physisorption. Rappelons que la texture d'un solide peut-être définie par la détermination des grandeurs spécifiques suivantes : surface spécifique S_{BET} , volume poreux, taille des pores et la surface microporeuse (forme des pores). Dès lors que l'activité catalytique dépend principalement de la surface disponible, la connaissance de ces grandeurs caractéristiques est particulièrement importante en catalyse. La forme et la dimension des pores influent, quant à elles, sur l'accessibilité à la surface des réactifs, la sélectivité de la réaction, la stabilité du catalyseur ainsi que les phénomènes de transfert de masse et de chaleur au cours de la réaction catalytique.

Les figures III.4 et III.5 présentent respectivement les isothermes d'adsorption-désorption de l'Azote et la distribution des pores selon la méthode BJH des échantillons de Montmorillonite avant et après le pontage (Mt-Na, Mt-Fe/Al, Mt-Co/Al, Mt-Cu/Al, Mt-Fe.Cu/Al, Mt-Ni/Al, Mt-Fe.La/Al, Mt-Ni.Ga/Al).

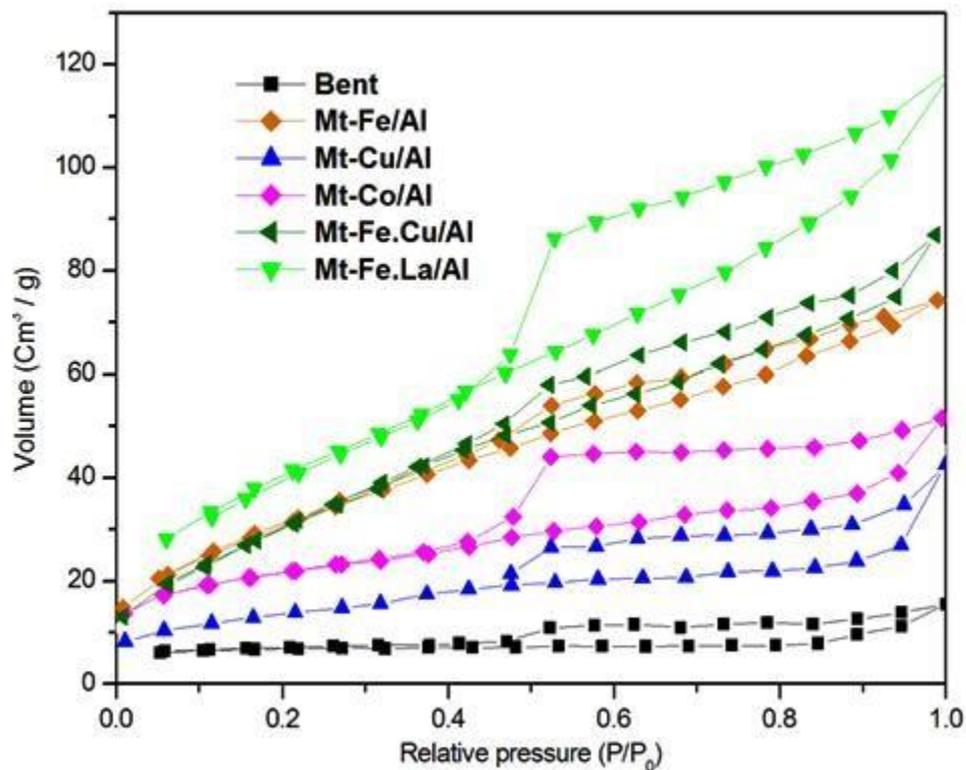


Figure III.4: Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ sur la bentonite naturelle et les catalyseurs (Mt-Fe/Al, Mt-Co/Al, Mt-Cu/Al, Mt-Fe.Cu/Al)

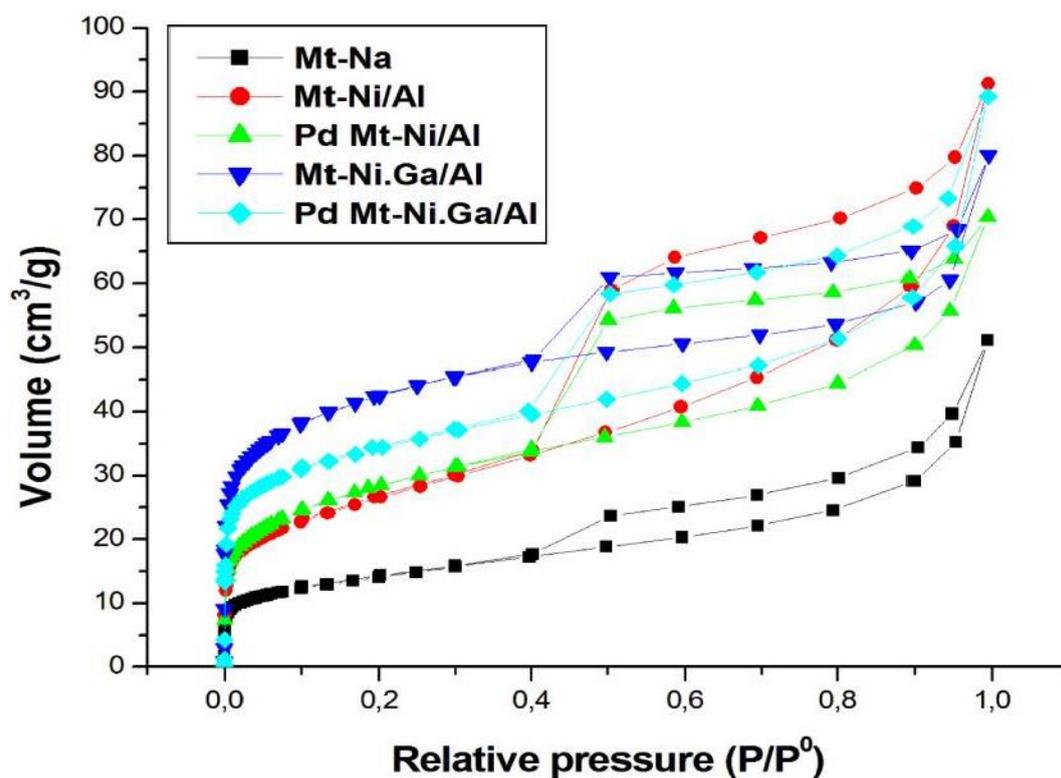


Figure III.5: Isothermes d'adsorption-désorption du N₂ sur la bentonite naturelle et les catalyseurs (Mt-Na, Mt-Ni.Ga/Al, Mt-Ni /Al, Pd Mt-Ni /Al, Pd Mt-Ni.Ga/Al)

Les isothermes enregistrées présentent des allures générales quasiment similaires pour tous les échantillons. De plus, elles sont considérées de type I selon la classification de l'IUPAC [4], en raison de l'observation du palier de la désorption.

La boucle d'hystérésis observée pour les échantillons de Montmorillonite pontée est relativement semblable et s'avère de type H3 selon la classification de l'IUPAC [4]. L'isotherme de type I caractérise à la fois les solides microporeux et l'adsorption prédominante en monocouche, tandis que, l'hystérésis observée de type H3 est une caractéristique des pores de forme laminaire. Les propriétés texturales des matériaux, sont résumées dans le tableau III.3 :

Tableau III.3: Les propriétés texturales des Bentonite naturelle et les catalyseurs synthétisé

Matériaux	Surfaces spécifique S_{BET} (m^2/g)	Volume des pores V_p (cm^3/g)	Taille des pores d_p (Å)
Bentonite	24	0.020	20.67
Mt-Na	58	0.070	24.21
Mt- Fe/Al	117	0.115	19.58
Mt-Co/Al	78	0.080	18.08
Mt-Cu/Al	79	0.066	16.12
Mt-Fe.Cu/Al	116	0.135	15.96
Mt-Fe.La/Al	152	0.186	15.95
Mt-Ni/Al	100.4	0.141	41.51
Mt-Ni.Ga/Al	146.2	0.138	40.92
Pd Mt-Ni/Al	94.2	0.109	47.50
Pd Mt-Ni.Ga/Al	117.6	0.124	51.29

Les argiles pontées présentent une augmentation de l'adsorption de N_2 par rapport à l'argile naturelle. Ce comportement est vérifié pour tous les solides synthétisés, après intercalation à l'ion de kegggin, où l'aire spécifique subit une forte augmentation et passe de $24 \text{ m}^2/\text{g}$ (Bt) à $152 \text{ m}^2/\text{g}$ (Mt-Fe.La/Al).

L'augmentation de cette grandeur texturale est synonyme de la présence d'une microporosité importante.

Les surfaces BET des solides varient dans l'ordre décroissant suivant :

Mt-Fe.La/Al > Mt-Ni.Ga/Al > Mt-Fe/Al > Pd Mt-Ni.Ga/Al > Mt-Fe.Cu/Al > Mt-Ni/Al > Pd Mt-Ni.Ga/Al > Mt-Cu/Al > Mt-Co/Al > Mt-Na > Bt

Cette variation indique que :

- La surface spécifique de la Mt-Fe.La/Al ($152 \text{ m}^2/\text{g}$) et de la Mt-Ni.Ga/Al ($146 \text{ m}^2/\text{g}$) est supérieure à celles de tous les autres matériaux. Elle est de 1,5 fois plus grande que celles de la Mt-Fe/Al ($117 \text{ m}^2/\text{g}$) et la Mt-Ni/Al ($100 \text{ m}^2/\text{g}$). Ceci est dû essentiellement au fait que les éléments (La et le Ga) améliorent parfaitement la stabilité thermique et les propriétés texturales des catalyseurs [5].
- La distribution de la taille moyenne des pores, déterminée par la méthode de BJH, est étroite pour les catalyseurs (Mt-Na. Mt-Fe/Al, Mt-Co/Al, Mt-Cu/Al, Mt-Fe.Cu/Al), et

qui tourne autour d'une valeur moyenne d'environ de 20Å et qui est pratiquement de même ordre de grandeur pour les échantillons.

- En effet, on obtient pour les deux échantillons (Mt-Ni.Ga/Al, Mt-Ni/Al) une distribution caractérisée par la présence d'un seul pic fin centré à environ 40Å, comme l'illustre la figure.III.6, indiquant la présence prédominante des mésopores.

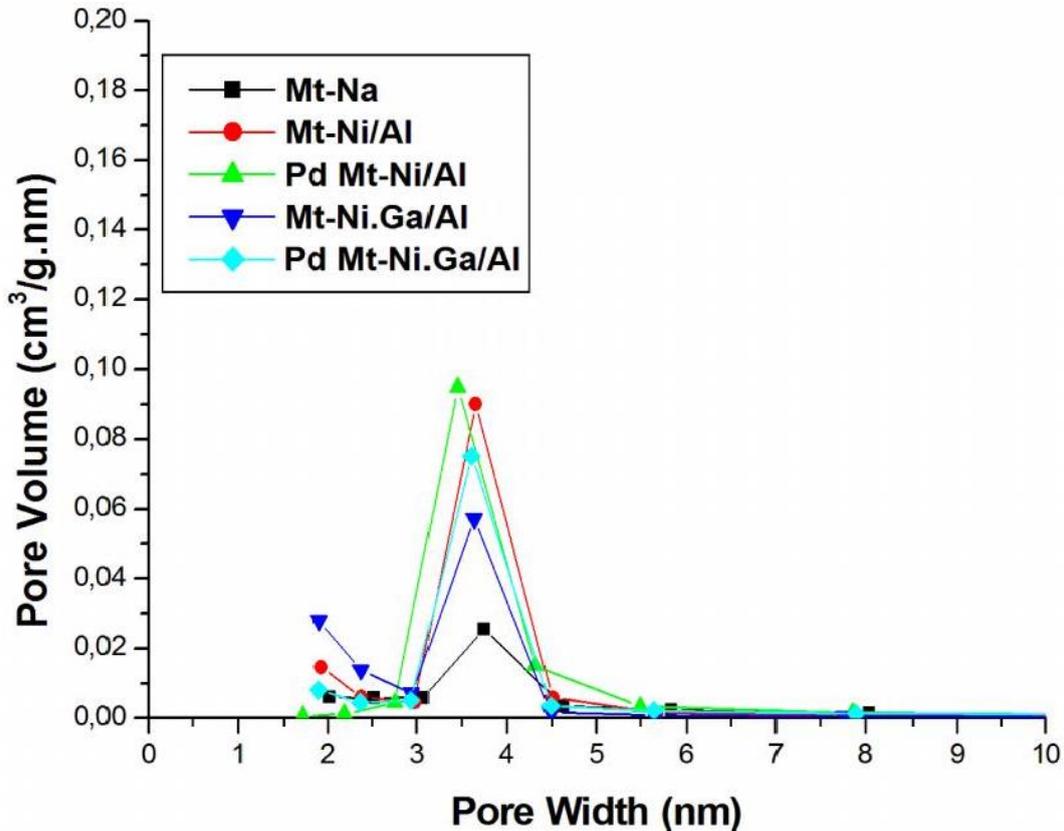


Figure III.6: Distribution des pores selon la méthode BJH des échantillons (Mt-Na, Mt-Ni.Ga/Al, Mt-Ni /Al, Pd Mt-Ni /Al, Pd Mt-Ni.Ga/Al)

III.1.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge permet une meilleure investigation et une bonne compréhension du mécanisme de pontage. Elle présente un intérêt considérable pour l'étude de la structure des argiles et l'identification des minéraux argileux. Avant d'aborder les résultats FTIR, rappelons que le Silicium, présent dans la montmorillonite $\text{Na}_{0.3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ et Quartz $\alpha\text{-SiO}_2$, est lié à 4 atomes d'Oxygène et donne trois types de vibration répertoriés dans les bases de données IR:

- ♦ Si-O d'élongation « vibration stretching », bande centrée à 1080 cm^{-1} ;
- ♦ Si-O de déformation de pliage « vibration bending », bande centrée à 805 cm^{-1} ;
- ♦ Si-O de déformation-balancement dans le plan « vibration rocking », centrée à 450 cm^{-1} .

L'ensemble des bandes d'absorption relatives à la phase argileuse de l'échantillon de la bentonite étudiée, est examiné et le spectre infrarouge correspondant est présenté dans la Figure III.7.

Les bandes d'adsorption observées confirment bien la présence des liaisons caractérisant les montmorillonites. Parmi ces bandes, on cite principalement celles qui correspondent aux vibrations des lisons Si-O, Si-O-Al^{VI}, Si-O-Mg^{VI}, Al-Al-OH, Si-O-M, Al-Mg-OH.

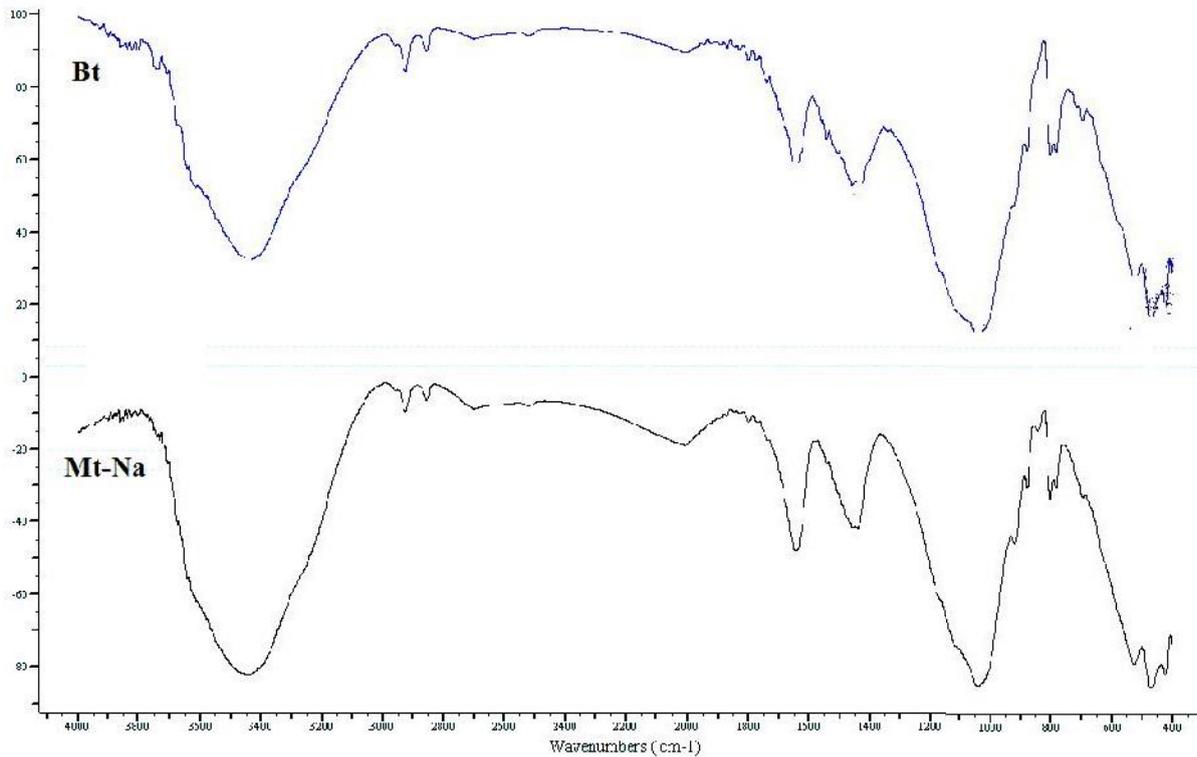


Figure III.7: Spectres IRTF de Bentonite naturelle et de la montmorillonite sodique

La Figure III.8 présente les spectres IR enregistrés dans l'intervalle 4000-400 cm⁻¹ pour les matériaux (Mt-Fe/Al, Mt-Co/Al, Mt-Cu/Al, Mt-Fe.Cu/Al, Mt-Fe.La/Al, Mt-Na).

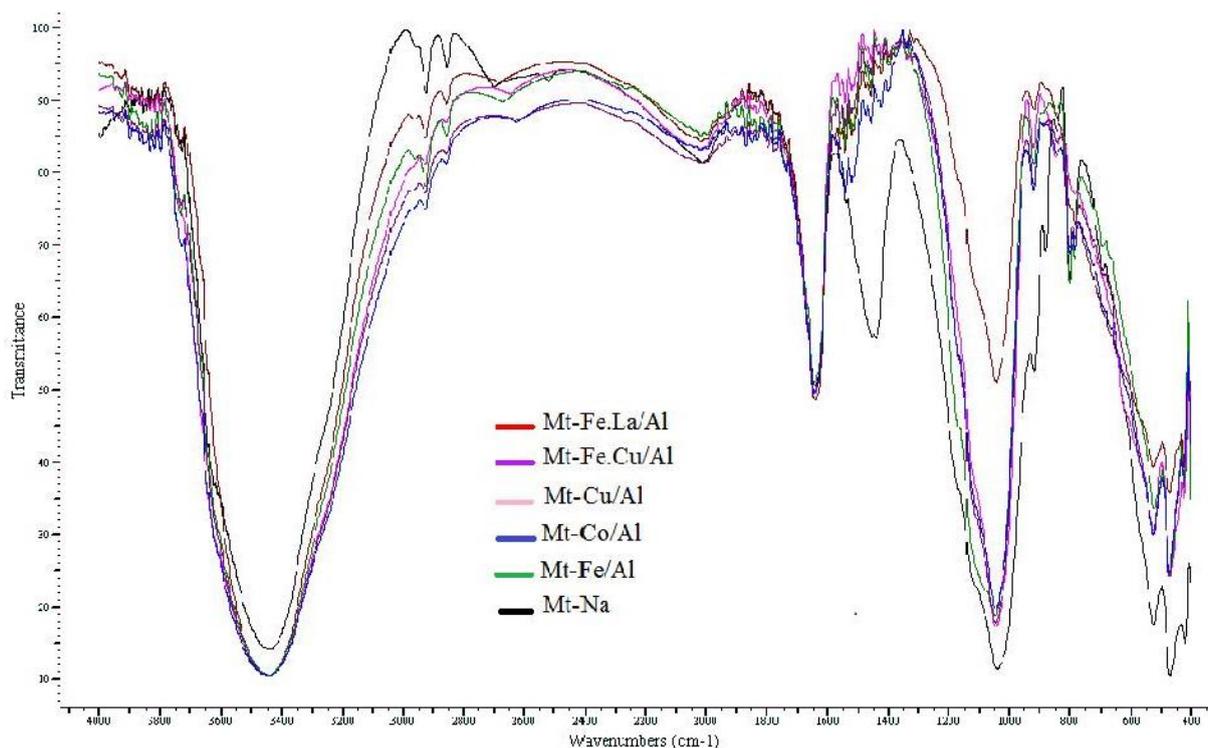


Figure III.8: Superposition des spectres d'infrarouge des échantillons de la montmorillonite sodique et les montmorillonites pontées

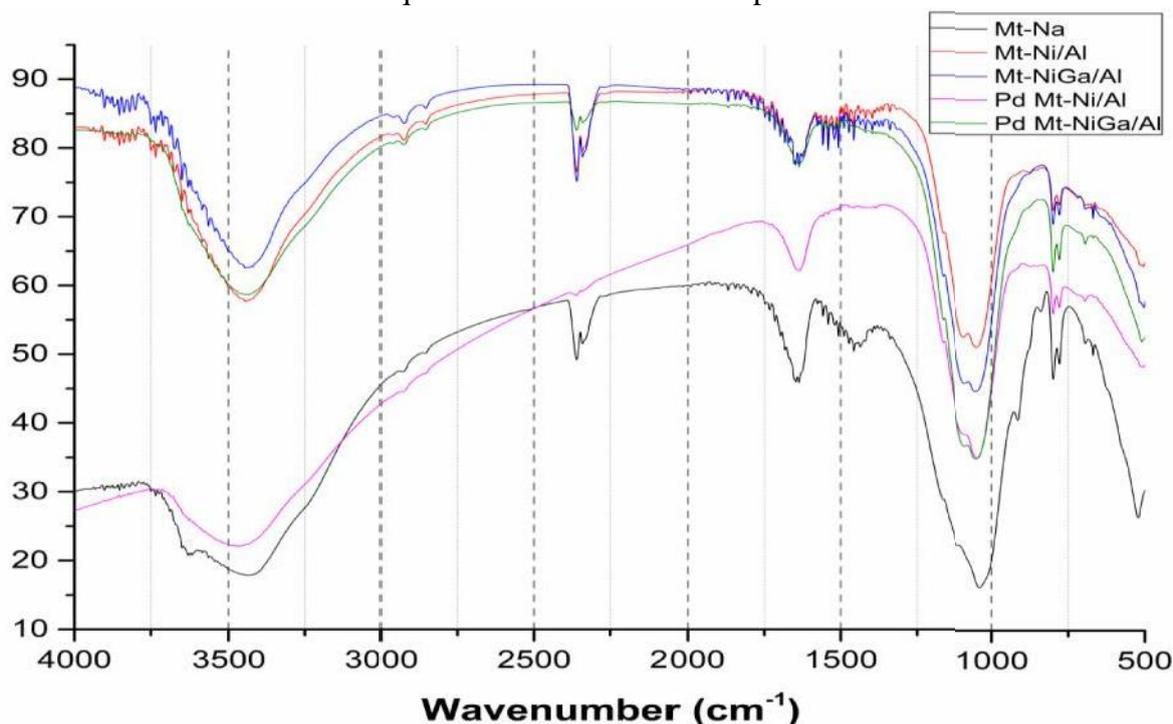


Figure III.9 : Spectres IRTF des différentes montmorillonites modifiées

Les bandes d'absorption présentées dans le tableau III.4 sont spécifiques à la phase argileuse. Ces bandes correspondent aux liaisons : Si-O, Si-O-M, M-O-H (M=Al, Fe et Mg), existantes entre les anions et les cations situés dans les sites octaédriques ou tétraédriques, ainsi qu'un grand nombre de groupements hydroxyle (OH).

Tableau III.4: Les bandes de vibration de la montmorillonite brute et montmorillonite pontée

Matériaux	Stretching and deformation of Al-OH		Stretching and deformation of OH		Stretching of Si-OH		Stretching and deformation of Al-Mg-OH	Stretching of cristobalite Si-O	Deformation of FOOH	Coupled Al-O and Si-O	Deformation of M-O-Si M(Al, Mg, Fe)
	3619	915	3393	1637	1092	1036					
Bt	3619	915	3393	1637	1092	1036	840	799	694	625	519 - 471- 424
Mt-Na	3619	917	3445	1637	1093	1041	842	798	694	624	526 - 469-424
Mt-Fe/Al	3619	916	3440	1640	1090	1041	840	798	695	625	522 - 466-418
Mt-Co/Al	3619	916	3442	1644	1090	1042	843	798	693	625	521 - 465-420
Mt-Cu/Al	3619	917	3442	1644	1091	1042	843	798	693	625	521 - 465-420
Mt-Fe.Cu/Al	3619	916	3444	1640	1090	1042	839	798	693	625	522 - 468-422
Mt-Fe.La/Al	3619	916	3444	1645	1091	1042	843	798	695	625	522 - 468-422
Mt-Ni/Al	3619	916	3444	1640	1090	1042	839	798	693	625	522 - 468-422
Mt-Ni.Ga/Al	3619	916	3444	1645	1091	1042	843	798	695	625	522 - 468-422

L'examen de tous ces spectres Infra Rouge a fait ressortir des bandes d'absorption qui sont présentées ci-après [6]

Groupements OH :

Les spectres montrent deux bandes d'absorption situées entre 3200-3800 cm^{-1} et entre 1600 1700 cm^{-1} .

- la bande qui s'étale entre 1600-1700 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence du groupement hydroxyle (OH) de l'eau de constitution en plus des vibrations de liaison de l'eau adsorbée.

- la bande située dans l'intervalle 3200-3800 cm^{-1} , avec un pic intense et des épaulements à 3625 et 3400 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyle (OH) de la couche octaédrique coordonnée soit à 1 Al + 1 Mg (3640 cm^{-1}) soit à 2 Al (3620).

- les vibrations de déformation des molécules H₂O sont caractérisées par la bande 3400 cm^{-1} .

- la bande centrée à 1630 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H₂O adsorbées entre les feuillets.

Liaisons Si-O

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes :

- la bande intense située entre 900-1200 cm^{-1} et centrée à 1040 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O. Dans l'argile purifiée (Mt-Na), elle est située à 1030 cm^{-1} entre 1115 et 1020 cm^{-1}

- les bandes situées à 525, 468 et 425 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al^{VI}, Si-O-Mg^{VI} et Si-O-Fe.

Liaisons M^{VI}-OH (M^{VI} = Al, Mg et Fe)

Dans les montmorillonites, les vibrations Al^{VI}-OH se manifestent à 920 cm^{-1} . Le partage du groupement hydroxyle (OH) entre le Fer et l'Aluminium, en position octaédrique, peut déplacer ce pic jusqu'à la bande de 915-815 cm^{-1} [7], c'est le cas de l'échantillon analysé de la Bentonite brute qui présente un pic à 912 cm^{-1} . Cela confirme principalement la présence du Fer dans la structure des matériaux analysés.

III.1.5. Capacité d'Echange Cationique (CEC)

Le tableau III.5 résume les résultats de la C.E.C de la Montmorillonite Sodique Mt-Na et des C.E.C résiduelles des montmorillonites intercalées par les polycations.

Tableau III.5 : Capacité d'échange cationique des montmorillonites modifiées

Echantillon	C.E.C résiduelle (meq/100g)
Bentonite brute	80
Mt-Na	95
Mt-Fe	20
Mt-Fe/Al	10
Mt-Co/Al	12
Mt-Cu/Al	14
Mt-Fe.Cu/Al	12
Mt-Fe.La/Al	11
Mt-Ni/Al	12
Mt-Ni.Ga/Al	11

La Montmorillonite homoionique sodique Mt-Na présente des valeurs de capacité d'échange cationique plus élevées que celles enregistrées pour la Bentonite brute et celle modifiée par des polycations. L'examen des résultats présentés dans le Tableau III.5 montre que les valeurs de la CEC de toutes les montmorillonites intercalées par les polycations métalliques sont très faibles par rapport à celle de la Montmorillonite homoionique sodique Mt-Na.

L'adsorption des polycations est pratiquement irréversible. Ceci s'explique par le fait que les différents polycations, trop volumineux, sont très difficiles à déplacer par les cations NH_4^+ lors du traitement des montmorillonites par cobaltihexamine ($\text{Cl}_3\text{CO}(\text{NH}_3)_6$).

D'autre part, il n'y a pas une différence significative entre les valeurs de la CEC des différents Montmorillonites préparées. Ces faibles valeurs de 10 à 20 meq/100g sont dues en partie aux désorptions des monomères et dimères et probablement aussi aux éventuels ions Na^+ qui pourraient coexister avec les polycations métalliques. L'adsorption irréversible, par échange cationique, des polycations métalliques est confirmée à travers les résultats de la CEC obtenus sur chaque matrice de Mt.

Conclusion

Les nouveaux catalyseurs hétérogènes ont été préparés en utilisant de la bentonite naturelle algérienne. La montmorillonite a été intercalée par des solutions polyoxocation et pontées par piliers de Al.Fe, Al.Co, Al.Cu, Al.Fe.Cu, Ni.Al, Ni.Ga.Al ou Al.Fe.La. Les échantillons ont été préparés par processus ultrason et calcinés à 500 °C. Tous les échantillons ont été caractérisés par: fluorescence à rayons X (XRF), diffraction des rayons X (XRD), l'infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) et analyse adsorption / désorption N_2 .

Les analyses XRF, diffractogramme XRD ont confirmé l'efficacité de la modification chimique de tous les échantillons et ont montré clairement l'incorporation effective des cations polyhydroxométal dans les montmorillonites modifiées confirmant ainsi le succès de processus de pontage.

Les spectres FTIR ont démontré que ces piliers métalliques sont liés à Al-O dans la feuille d'alumine octaédrique et Si-O dans les plaques de tétraèdres de silice. L'analyse adsorption / désorption N_2 a confirmé que le processus de pontage avec polyoxocation sa modifie les propriétés texturales des solides et a montré l'augmentation de la zones des micropores, la surface spécifique et volume microporeux par rapport à ceux de l'argile naturelle, confirmant la réussite du processus d'intercalation.

En effet, l'inclusion des espèces oxydées (piliers) dans l'espace interlamellaire de la Mt génère un volume de micropores entre les couches d'argile, qui est responsable de l'augmentation observée de la surface spécifique.

III.2.2. Discussion des résultats de la caractérisation des catalyseurs à base de Montmorillonite pontée par polyoxométalate de type keggin (PW₁₂, PMo₁₂)

III.2.1. Analyse élémentaire par fluorescence X à réflexion totale (TXRF)

La caractérisation par spectrométrie (TXRF) permet d'avoir la composition chimique élémentaire de la bentonite, Mt, Mt-Na et Mt-POM préparées (Mt-PW, Mt-PMo, Pd Mt-PW, Pd Mt-PMo, Pt Mt-PW et Pt Mt-PMo). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.6. D'après les résultats obtenus, l'efficacité du processus de modification chimique de tous les matériaux a été vérifiée du fait que tous les éléments suivants : Na, P, W, Mo, Pd et Pt ont été incorporés avec succès dans la Mt. Les matériaux Mt-POM synthétisés présentent une faible teneur en sodium (Na) ce qui prouve que les piliers Keggin POM ont été bien introduits entre les couches de Mt-Na par échange ionique. De plus, une diminution notable de la teneur en Na est enregistrée au profit du P, Mo et W après intercalation des POM, ce qui est confirmée par la présence de ces éléments (P, Mo et W).

Les résultats de l'analyse élémentaire par fluorescence des rayons X (TXRF) des montmorillonites pontées et imprégnées dans la phase active métallique (Pt, Pd) confirment la valeur théorique de ces deux éléments (1% en masse) et démontrent, entre autres, leur existence, ce qui est confirmé dans le tableau III.6 par les valeurs ($1.1 \leq \text{Pt} \leq 1.2$) et ($0.92 \leq \text{Pd} \leq 0.94$), rapportées dans le tableau II.6,

Tableau III.6: La composition chimique de la montmorillonite naturelle et pontée par analyse (TXRF)

	Na	Mg	Al	Cl	Si	P	K	Ca	Ti	Fe	Mo	W	Pd	Pt	Si/Al
Mt	0.3	0.9	5.4		16.9		1.4	5.3	0.30	3.1					3.12
Mt-Na	5.4	0.5	6.3	0.02	18.6		1.2	0.5	0.25	2.7					2.95
Mt-PW	0.9	0.45	8.4	0	25.36	0.6	1.0	0.1	0.31	2.2		16.97			2.83
Mt-PMo	0.5	0.41	6.0	0	25.49	0.2	0.6	0.14	0.18	2.4	6.88	0			3.05
Pd Mt-PW	0.8	0.46	8.08	0.88	23.8	0.47	1.4	0.09	0.30	2.17		14.67	0.92		2.94
Pd Mt-PMo	0.4	0.41	6.18	0.71	22.8	0.2	0.7	0.15	0.30	2.9	6.3		0.94		3.01
Pt Mt-PW	0.9	0.39	7.9	0	25.27	0.45	0.12	0.07	0.06	2.03		15.25		1.2	2.21
Pt Mt-PMo	0.5	0.41	5.78	0	19.05	0.13	0.6	0.07	0.08	1.98	6.5			1.11	3.42

III.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres infrarouges relevés dans la région 600-1200 cm^{-1} de la HPW, HPMo, Mt et les montmorillonites pontées par les piliers POM après calcination sont présentés sur la Figure II.10. Les groupes fonctionnels des structures primaires de Mt-PW et Mt-PMo ont été mis en exergue après superposition de leurs spectres infrarouges avec ceux correspondant à HPW et HPMo (Figure III.10).

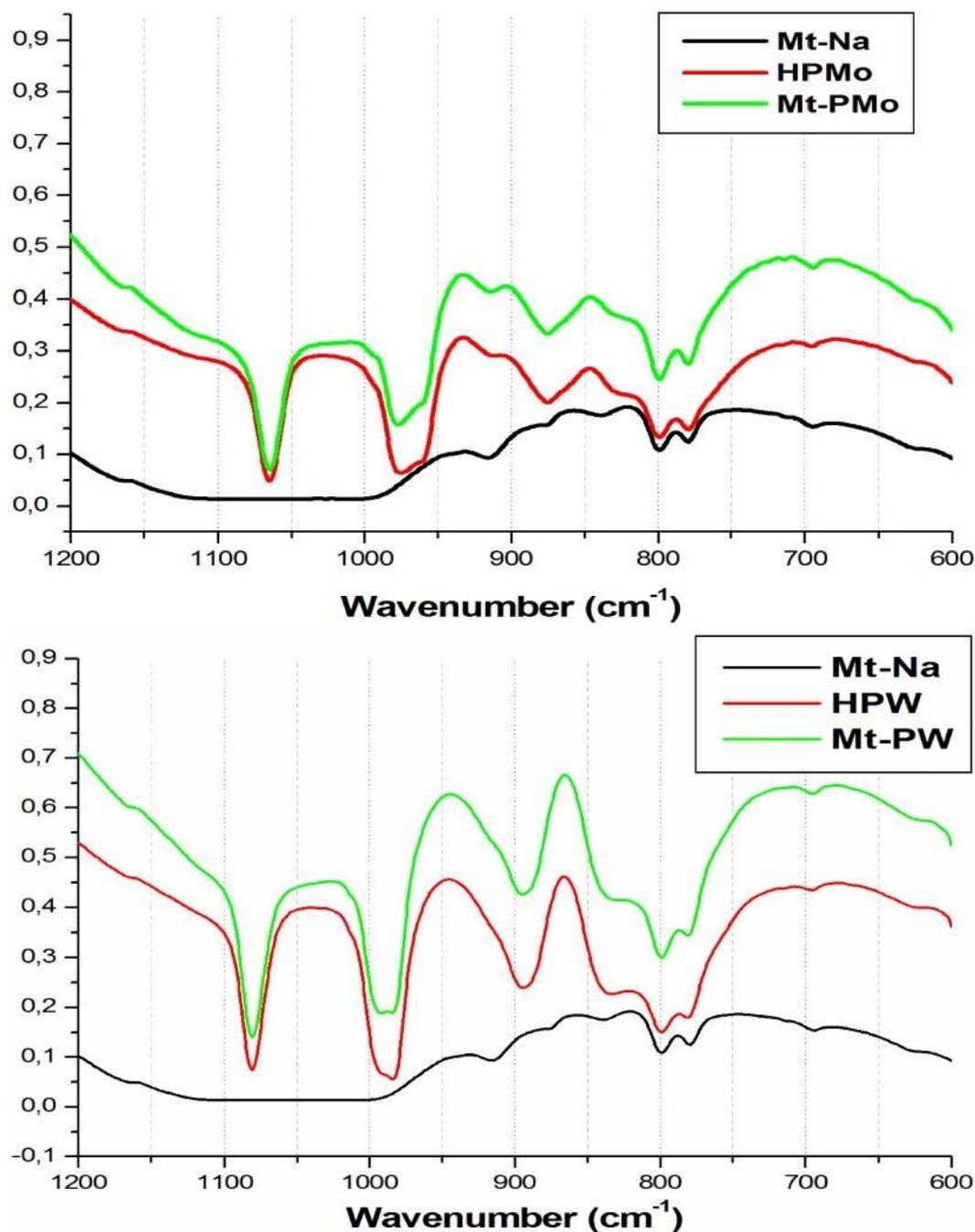


Figure III.10: Superposition des spectres d'infrarouge des échantillons de la Mt-Na, HPW, Mt-PW, HPMo, Mt-PMo

La structure de l'anion $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ est constituée de douze (12) octaèdres WO_6 arrangés autour d'un tétraèdre central PO_4 . Les octaèdres (WO_6) sont associés par une association d'arrêtes pour former des groupements trimétalliques W_3O_{13} . Ces derniers sont reliés entre eux par les sommets et disposent de liaisons de pont W-O-W [8].

Cet arrangement est caractérisé par quatre bandes de vibrations: 1080 cm^{-1} (P-O dans le tétraédrique central), 982 cm^{-1} (W = O), 894 cm^{-1} (W-O_c-W) et 801 cm^{-1} (W-O_b-W) associées aux vibrations asymétriques de l'unité Keggin [9,10], qui apparaissent à la fois dans les spectres FTIR de HPW et de Mt-PW, indiquant la réussite du processus de pontage de POM dans la Mt après intercalation et calcination.

La structure de l'anion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ est composée d'un tétraèdre central PO_4 entouré de douze (12) groupes MoO_6 [11,12].

Le spectre FTIR du HPMo présente les bandes spécifiques de la structure de Keggin définie par les principales raies d'absorption à 1064 cm^{-1} , 978 cm^{-1} , 875 cm^{-1} et 804 cm^{-1} qui sont attribuées aux vibrations d'allongement du P-O, Mo = O, Mo-O_c-Mo et Mo-O_b-Mo, respectivement. Ces bandes apparaissent également dans le spectre Mt-PMo, ce qui prouve que les montmorillonites pontées par les piliers POM après calcination sont formées. La présence de ces bandes indique que la structure de Keggin a été préservée lors de la synthèse de ces matériaux. Ces observations ont été déjà constatées dans les cas de la Mt-PW [13–14].

Dans le spectre de l'échantillon Mt, la bande à 800 cm^{-1} est attribuée à la fréquence d'allongement symétrique du Si-O-Si et l'épaule à 920 cm^{-1} indique l'établissement des liaisons entre les groupements hydroxyle (OH) et les atomes d'Aluminium (Al-OH) [15]. Ainsi, les bandes centrées à 801 et 804 cm^{-1} de Mt-PW et Mt-PMo, respectivement, sont recouvertes par les larges bandes Si-O-Si de Mt centrée autour de 800 cm^{-1} .

Le spectre FTIR de CTAB est rapporté sur la figure II.11 conjointement avec les autres spectres. Les bandes de vibration citées ci-dessous ont pu être différenciées :

La bande située à 2800 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence des liaisons $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, les vibrations de valence de la liaison C-H quant à elles sont localisées à 3100 cm^{-1} .

La bande située à 2926 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence des groupes $\text{CH}_3\text{-N}$.

Les bandes caractéristiques de la liaison C-N qui se situent entre 910 et 1000 cm^{-1} apparaissent uniquement dans le spectre du CTAB. Néanmoins, aucune bande caractéristique des liaisons C-H du surfactant (CTAB) ($2900\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$) et celle du C-N ($900\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$) n'ont pas pu être localisées sur le spectre du Mt-POM calciné. Par

conséquent, tous les réactifs organiques ont été bien éliminés pendant le traitement thermique (400 °C).

Après l'imprégnation de la phase active métallique (Pt, Pd) sur la montmorillonite intercalée au POM, les bandes maximales de IRTF demeurent presque identiques.

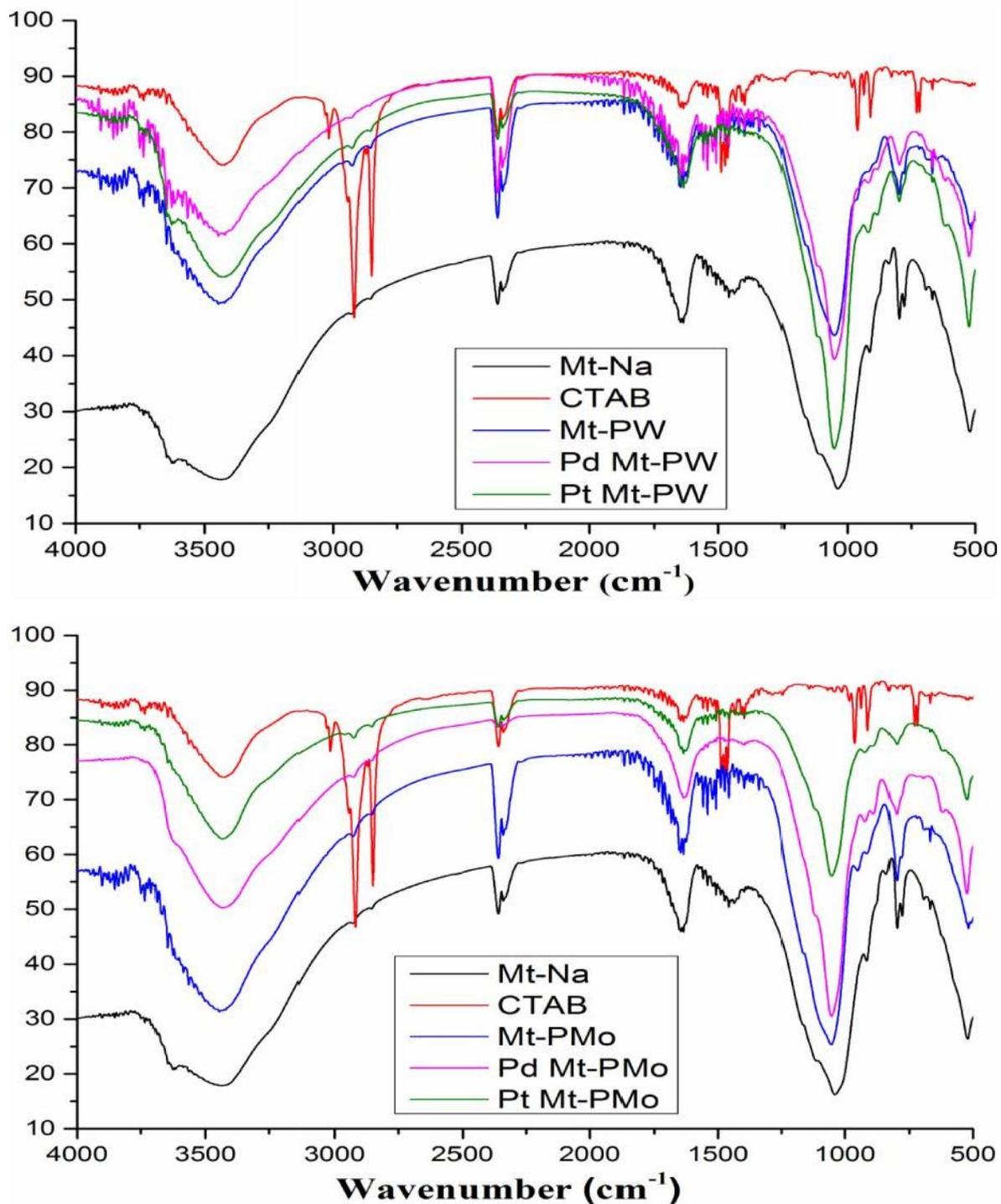


Figure III.11: Superposition des spectres d'infrarouge des échantillons Mt-Na, CTAB, et des montmorillonites pontées et imprégnée

III.2.3. Analyse thermique

La figure III.12 présente les courbes TG-DTG de la Montmorillonite sodique Mt-Na dans l'intervalle de température allant de 50 à 800 °C, avant l'opération de calcination

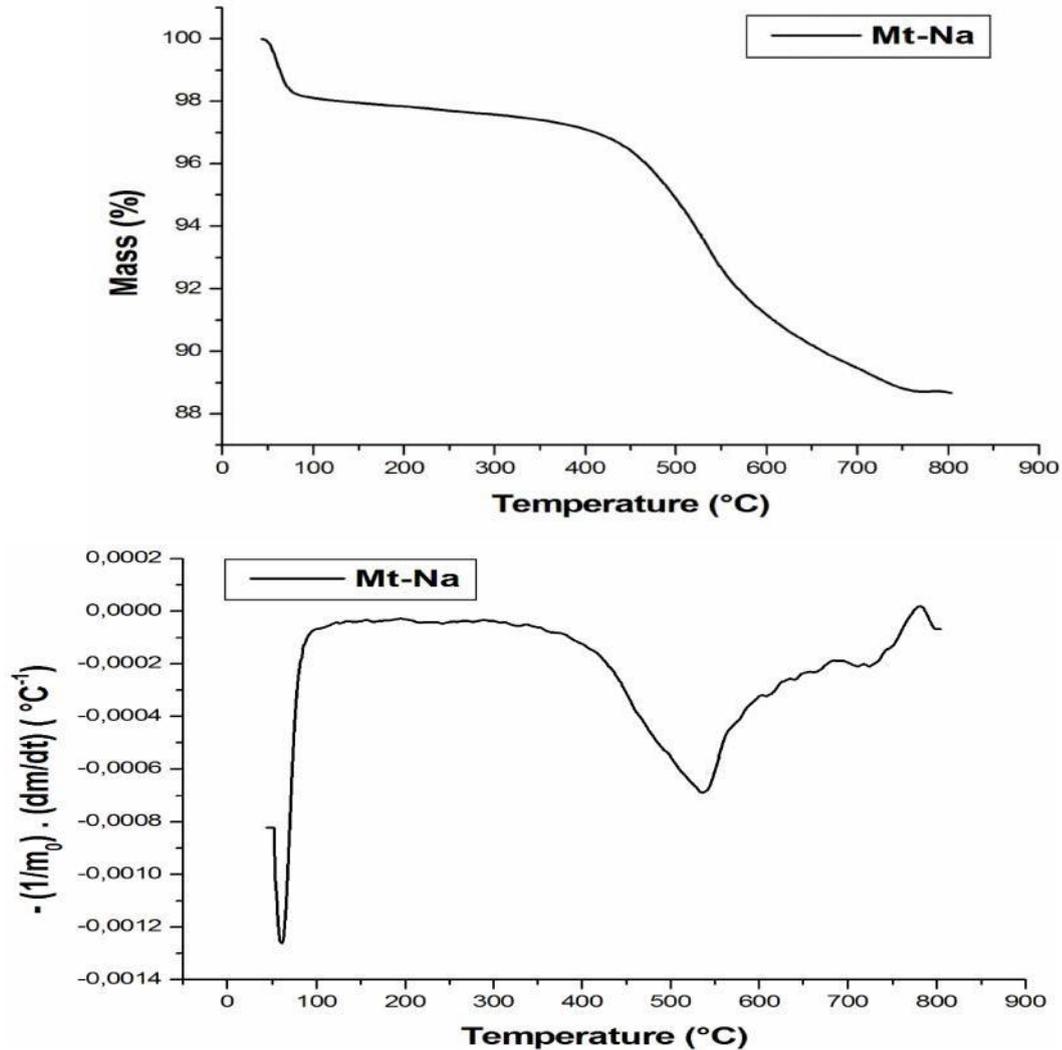


Figure III.12 : Courbes d'analyses thermogravimétriques et différentielles de Mt-Na

D'après les courbes rapportées ci-dessus, un pic endothermique avec un maximum à 60 °C, associé à une perte de masse d'environ 2% propre aux argiles de type montmorillonite est décelé. Ce pic est attribué à la désorption de l'eau adsorbée sur les surfaces des particules et/ou à la déshydratation des cations interfoliaires.

Un autre pic endothermique relativement plus large est observé sur l'intervalle de température allant de 450 à 700 °C, avec un maximum enregistré à 550 °C, accompagné d'une perte de poids de 8%. Ce pic correspond à la déshydroxylation des groupes hydroxyles (OH) structurels des couches octaédriques du phyllosilicate.

Un système en « S » bien développé endothermique - exothermique est visible autour de 800 °C :

- ✓ Un premier pic endothermique qui correspondrait à l'élimination de la calcite est observé à environ 790 °C, accompagné d'une perte de masse de 0.5 % en poids.
- ✓ Un second pic exothermique observé à environ 800 °C et qui correspond à la recristallisation du phyllosilicate en une (ou des) nouvelle(s) phase(s) minérale(s) anhydre(s).

Les courbes TG-DTG de la Mt-Na, HPW, HPMo, Mt-PW et Mt-PMo avant la calcination sur l'intervalle de température allant de 50 à 800 °C sont représentées sur la Figure III.13.

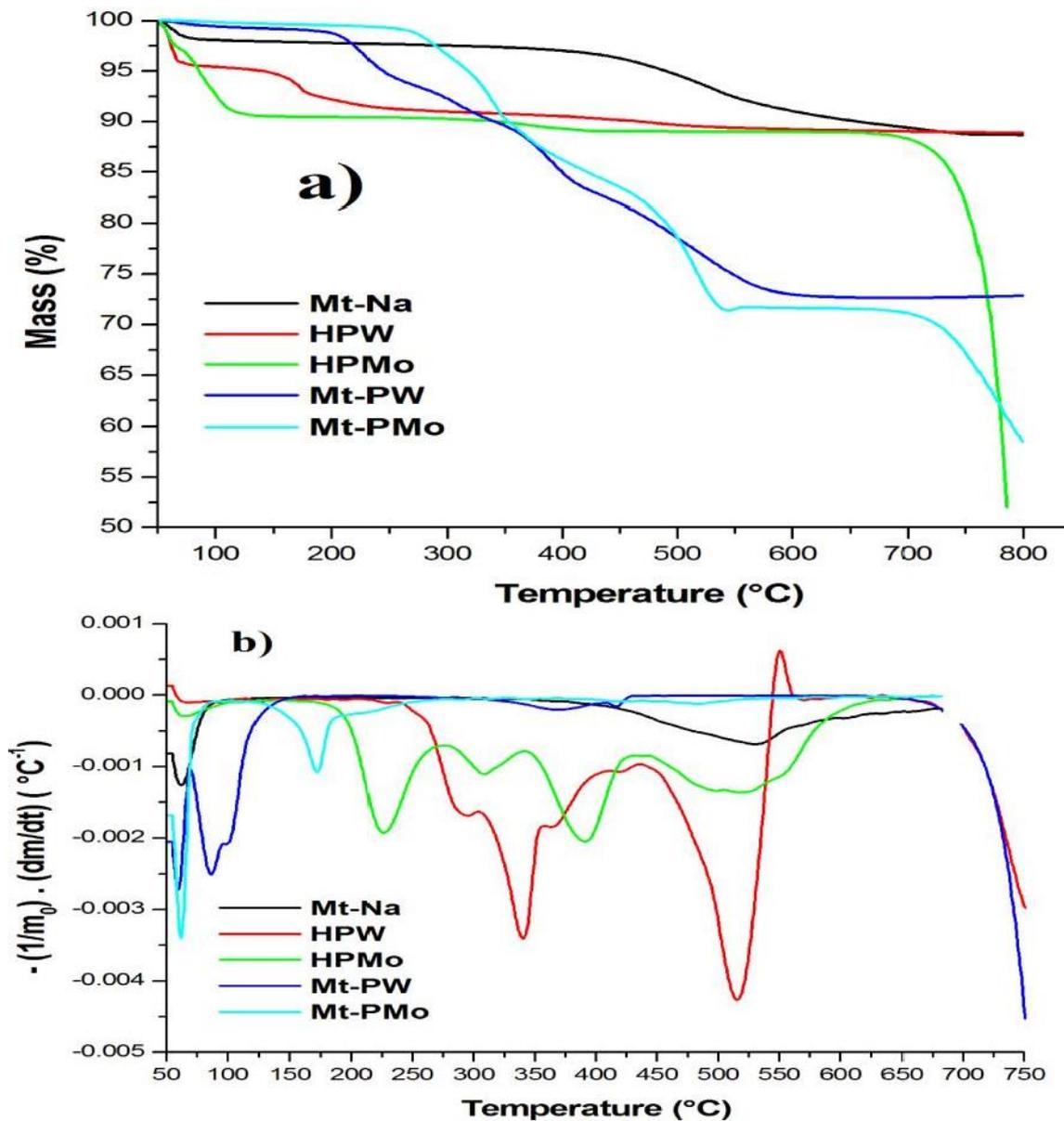


Figure III.13 : Courbes d'analyses thermogravimétriques et différentielles de Mt-Na, HPW, HPMo, Mt-PW et Mt-PMo

Les courbes TGA de HPW et HPMo indiquent respectivement une perte de masse d'environ 5% et 10%, jusqu'à une température de 150 °C et relative à la perte d'eau libre et physisorbée. Une deuxième perte en masse progressive respectivement d'environ 4% et 2% jusqu'à 500 °C due, d'une part, à la libération des molécules d'eau piégées au sein de la structure cristalline, et de l'autre part, à la réaction entre les protons acides et l'oxygène des acides phosphotungstiques et phosphomolybdiques, respectivement.

Les pics des courbes DTG (Figure III.13.b) centrés à 525°C et 400°C pour HPW et HPMo, respectivement, sont engendrés par la décomposition du $H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_3PMo_{12}O_{40}$, respectivement, afin de former des oxydes mixtes [16,17].

Les courbes TGA de la Mt-PW et Mt-PMO exhibent une perte en masse de 2% sur l'intervalle de température allant de 50 à 250°C, causée par la perte des molécules d'eau adsorbées. La perte régulière en masse d'environ 30% jusqu'à 600°C est attribuée conjointement à la perte d'eau (physisorbée et l'eau interlamellaire) et à la combustion de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB), en plus de la déshydroxylation causée par la rupture de la structure OH-groupe de la montmorillonite [18, 19].

Les pics observés sur les courbes DTG de HPW et HPMo à 400 et 525°C, respectivement, n'ont pas été relevés sur les courbes DTG de la Mt-PW et la Mt-PMo, indiquant ainsi une augmentation de la stabilité thermique du POM (HPW et HPMo) après intercalation entre les feuillets des montmorillonites Mt-PW et Mt-PMo, respectivement. Ces résultats confirment que les polyoxométalates de Keggin entrant dans l'espace interlamellaire de la montmorillonite génèrent des matériaux très stables thermiquement.

III.2.4. Mesures texturales

Les isothermes d'adsorption-désorption de N₂ et les courbes de distribution de la taille des pores obtenues par la méthode de BJH des Mt-POM et des montmorillonites pontées (par les deux Protocoles) et imprégnées dans la phase active métallique (Pt, Pd), sont représentées sur la Figure III.14 et la Figure III.15.

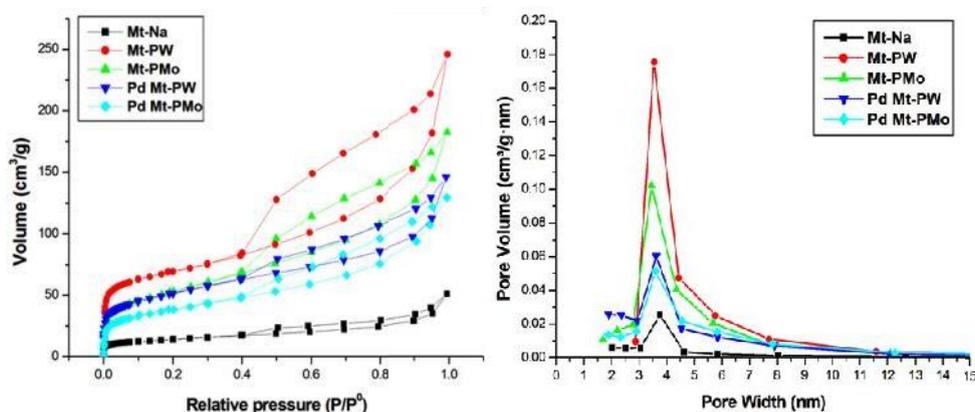


Figure III. 14: Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ et Distribution des pores sur bentonite naturelle et les catalyseurs calcinés 2h à 400 °C

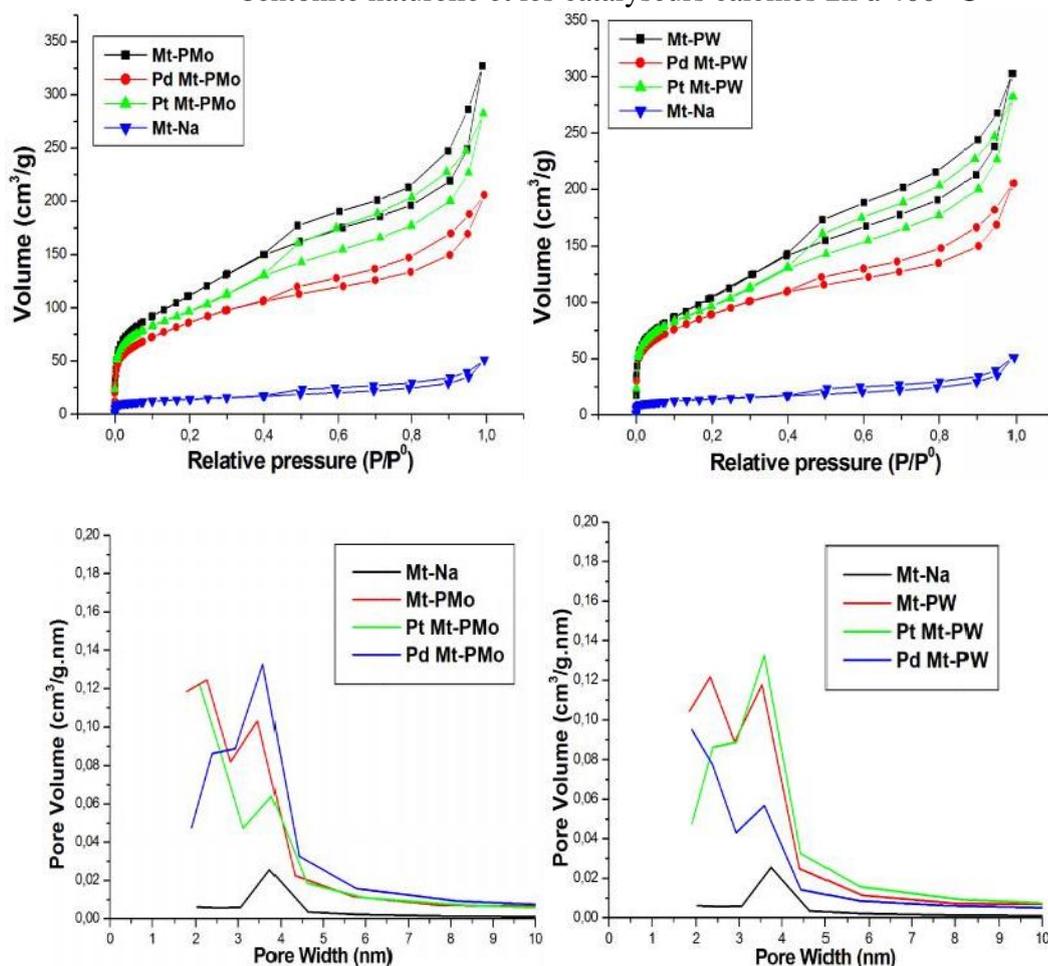


Figure III. 15: Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ et distribution des pores des échantillons calcinés 4h à 400 °C.

Les isothermes correspondant aux montmorillonites pontées par les piliers POM montrent une augmentation de l'adsorption par rapport à la bentonite naturelle.

Ce comportement est souvent rencontré dans toutes les montmorillonites pontées, dû essentiellement à l'augmentation significative de l'espace interlamellaire après le processus de formation des piliers. Les matériaux synthétisés par les deux protocoles de calcination présentent des allures similaires qui peuvent être considérées de type I selon la classification IUPAC. Il s'agit à la fois d'une caractéristique spécifique aux solides microporeux et d'une adsorption prédominante en monocouche. Dans tous les cas, une hystérésis de type H3 est observée, qui est une caractéristique des pores de forme lamellaire [20].

Les propriétés texturales des solides sont avancées dans le tableau III.7 et le tableau III.8. Une augmentation de la surface des micropores et du volume poreux des montmorillonites pontées par rapport à celles de la bentonite naturelle a été observée suite de la formation des micropores dans tous les matériaux synthétisés après pontage.

Le tableau III.7: Les propriétés texturales de Bentonite naturelle et les catalyseurs synthétisé calcinés à 400 °C pendant 2h

Matériaux	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	d_p (Å)
Mt-Na	49	0.079	63.3
Mt-PW	237	0.380	56
Mt-PMo	190	0.282	49
Pd Mt-PW	181	0.225	51
Pd Mt-PMo	137	0.20	54

Le tableau III.8: Les propriétés texturales de Bentonite naturelle et les catalyseurs synthétisés calcinée à 400 °C pendant 4h

Matériaux	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	d_p (Å)
Mt-Na	49	0.079	63.3
Mt-PW	405	0.513	44.6
Mt-PMo	382	0.469	43.5
Pd Mt-PW	321	0.318	42.3
Pt Mt-PW	346	0.437	46.5
Pd Mt-PMo	303	0.430	50.1
Pt Mt-PMo	312	0.318	43.3

Il est à noter que cette partie de travail a été réalisée en suivant deux protocoles expérimentaux : une calcination à 400 °C pendant deux (02) heures puis pendant quatre (04) heures. A l'issue les résultats obtenus pour l'ensemble des matériaux synthétisés sont comparés.

a) Calcination pendant 02 heures:

La montmorillonite Mt-PW présente une surface spécifique BET de 238 m²/g et un volume de pores de 0,380 cm³/g, alors que pour la montmorillonite Mt-PMo, la surface spécifique BET et le volume des pores sont de 190 m²/g et de 0,282 cm³/g, respectivement.

On remarque que ces valeurs sont beaucoup plus élevées par rapport à celles de la Mt-Na (49 m²/g et 0,079 cm³/g), synonyme du succès du processus de pontage des deux POM (PW, PMo). En effet, l'inclusion de l'hétéropolyanion de Keggin dans l'espace interlamellaire de montmorillonite génère des micropores entre les feuilles de la montmorillonite.

La distribution de la taille des pores de ces matériaux est illustrée sur la figure II.9. Cette distribution est caractérisée par l'apparition d'un seul pic fin centré à environ 40 Å indiquant la présence prédominante de mésopores.

L'allure des graphes confirme que le pontage des argiles augmente de manière significative le volume des pores de la même taille.

b) Calcination pendant 04 heures:

Si l'on remarque le tableau III.8, où sont rapportés la surface spécifique BET et le volume des pores. Les matériaux synthétisés ont enregistré une nette augmentation des propriétés texturales.

La surface spécifique après 04 heures de calcination a atteint pour la Mt-PW les 406 m²/g et pour la Mt-PMo les 382 m²/g respectivement. Elle est d'environ 2 fois plus importante que celle de la Mt-PW qui est de 238 m²/g et la Mt-PMo qui est de 190 m²/g et qui ont subi une calcination pendant 02 h.

Les surfaces BET des solides varient dans l'ordre décroissant suivant :

Mt-PW > Mt-PMo > Pt Mt-PW > Pd Mt-PW > Pt Mt-PW > Pd Mt-PW > Mt-Na

Comparativement aux montmorillonites calcinées pendant 02 h, le volume des pores augmente à une valeur de 0.513 cm³/g pour la Mt-PW, et 0.469 cm³/g pour la Mt-PMo. Ceci est dû à l'amélioration des propriétés texturales des catalyseurs suite à l'augmentation du temps de calcination pour atteindre les 400 °C.

Les courbes de distribution des pores déterminées par le modèle BJH (Figure III.15) révèlent que :

Pour les échantillons (Mt-PW, Pd Mt-PW, Pt Mt-PW, Mt-PMo, Pd Mt-PMo, Pt Mt-PMo), la distribution des pores demeure moins étroite et relativement mal définie que celle observée dans le cas des échantillons calcinés pendant 02h. La taille des pores varie sur une gamme allant de 20 Å à 40 Å. Toutefois, cette distribution est intermédiaire entre les deux types de porosité, les micropores et les mésopores.

- La surface spécifique et les valeurs de volume des pores diminuent après imprégnation de la phase active métallique (Pt, Pd) sur la Mt-POM avec 1 % de masse (tableaux III.7 et III.8), ce résultat a été déjà obtenu dans d'autres travaux de recherche après imprégnation des matériaux poreux [21,22].

Conclusion

Les matériaux de Montmorillonite pontés par POM contenant les polyoxométalates (HPW ou HPMo) ont été synthétisés avec succès via le processus d'échange ionique, la structure du POM étant conservée après l'introduction dans l'espace intercalaire de Montmorillonite.

Les analyses par spectroscopie FTIR et TXRF ont confirmé la modification chimique de tous les échantillons et montrent clairement l'incorporation effective de POM dans les montmorillonites modifiées avec la structure de Keggin POM restant intacte après intercalation dans les catalyseurs. Les analyses Adsorption-Désorption de N₂ ont confirmé que le procédé de pontage par POM a modifié les propriétés texturales des solides en augmentant la surface spécifique et le volume des micropores spécifique par rapport à celles de bentonite naturelle, alors que, l'analyse ATG a confirmé l'amélioration de leur stabilité thermique.

Références

- [1] Simonne Caillère et Stéphane Hénin, ouvrage : « Minéralogie des argiles » 1^{ère} Edition, Masson-Paris (1963).
- [2] S.W. Bailey, « In Crystal Structures of Clays Minerals and their X-Ray Identification », G. W. Brindley and G. Brown Eds. Mineralogical Society, London,(1984) pp 1-124.
- [3] Jiang J.Q., Cooper C. & Ouki S. (2002). Comparison of modified montmorillonite adsorbents Part I: preparation, characterization and phenol adsorption. *Chemosphere*, 47 :711-716.
- [4] P. Banković, A. Milutinović-Nikolić, Z. Mojović, *Appl. Clay. Sci.*, 2012, 58, 73–78.
- [5] S. Barama, C. Dupeyrat-Batiot, M. Capron, E. Bordes-Richard, O. Bakhti-Mohammedi, *Catal. Today.*, 2009, 141, 385–392.
- [6] Siham Barama, Thèse de doctorat (2006), de Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Développement et synthèse de deux séries de catalyseurs à base de bentonite et d'oxydes mixtes. Application à la deshydrogénation oxydante du méthane.
- [7] N. Belaidi, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, (2010).
- [8] G. Marci, E. Garcia-Lopez, M. Bellardita, F. Parisi, C. Colbeau-Justin, S. Sorgues, Keggin heteropolyacid $H_3PW_{12}O_{40}$ supported on different oxides for catalytic and catalytic photo-assisted propene hydration, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 13329–13342.
- [9] A. Bielanski, A. Lubanska, FTIR investigation on Wells-Dawson and Keggin type heteropolyacids: dehydration and ethanol sorption, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 224 (2004) 179–187.
- [10] P. Vazquez, L. Pizzio, C. Caceres, M. Blanco, H. Thomas, E. Alesso, L. Finkielstein, B. Lantano, G. Moltrasio, J. Aguirre, Silica-supported heteropolyacids as catalysts in alcohol dehydration reactions, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 161 (2000) 223–232.
- [11] D. Chen, Z. Xue, Z. Su, A new catalyst of 12-molybdophosphoric acid for cationic polymerization of styrene: activity and mechanism studies, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 203 (2003) 307–312.
- [12] R. WEI, M. GUO, J. WANG, Preparation, Characterization and Catalytic Behavior of 12Molybdophosphoric Acid Encapsulated in the Supercage of Cs⁺-exchanged Y Zeolite, *Chin. J. Chem. Eng.*, 17 (2009) 58–63.
- [13] R Liu, X Xia, X Niu, G Zhang, , 12-Phosphotungstic acid immobilized on activated-bentonite as an efficient heterogeneous catalyst for the hydroxyalkylation of phenol, *Appl Clay Sci* 105–106 (2015) 71–77.

- [14] L. Rožić, B. Grbić, N. Radić, S. Petrović, T. Novaković, Z. Nedić, Mesoporous 12-tungstophosphoric acid/activated bentonite catalysts for oxidation of 2-propanol, *Appl. Clay Sci.* 53 (2011) 151–156.
- [15] N. Wu, B. Li, Z. Liu, C. Han, Synthesis of Keggin-type lacunary 11-tungstophosphates encapsulated into mesoporous silica pillared in clay interlayer galleries and their catalytic performance in oxidative desulfurization, *Catal. Commun.* 46 (2014) 156–160.
- [16] I.V. Kozhevnikov, Heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids: Approaches to catalyst deactivation, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 305 (2009) 104–111.
- [17] I.V. Kozhevnikov, Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropolyacids, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 262 (2007) 86–92.
- [18] S. Ajaikumar, A. Pandurangan, HPW and supported HPW catalyzed condensation of aromatic aldehydes with aniline: Synthesis of DATPM derivatives, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 286 (2008) 21–30.
- [19] H.Y. Liu, T. Shen, T.S. Li, P. Yuan, G. Shi, X.J. Bao, Green synthesis of zeolites from a natural aluminosilicate mineral rectorite: Effects of thermal treatment temperature. *Appl. Clay Sci.* 90 (2014) 53–60.

Chapitre IV :
Applications des catalyseurs synthétisés dans les
procèdes d'oxydation catalytique hétérogène

Introduction

En raison de la présence des espèces persistantes et non biodégradables dans les eaux, en particulier des polluants agricoles et industriels, une grande attention a été accordée aux procédés d'oxydation avancés (POA) [1,2]. Ces procédés favorisent la génération in situ d'agents oxydants forts tels que les radicaux hydroxyles. Ces derniers conduisent à la dégradation totale (minéralisation) en milieu aqueux des molécules organiques toxiques pour l'homme et pour l'environnement.

Le traitement des effluents contaminés par des polluants organiques persistants, en particulier des polluants agricoles et industriels, par le procédé d'oxydation catalytique hétérogène en présence de peroxyde d'hydrogène (POCH) semble être particulièrement attractif. Cette méthode a été appliquée pour la destruction in situ de plusieurs pesticides tels que le Méthyl parathion [3], le diuron [4], le chlorophenoxy [5], les chlorophénols [6], les chloroanilines [7], etc.

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'oxydation de deux polluants modèles un organophosphoré le (Méthyl parathion) et un organochloré le (4-chlorophénol) dans le but :

- ✓ D'étudier l'influence d'un certain nombre de paramètres sur la vitesse de destruction et de minéralisation par les radicaux hydroxyles produits in situ dans la solution en adoptant la méthodologie de recherche expérimentale des pesticides étudiés;
- ✓ L'identification des sous-produits, générés lors de l'oxydation de polluants (aromatiques, aliphatiques et ions inorganiques) en utilisant la HPLC, CG-MS et chromatographie ionique (CI).

IV.1. Techniques analytiques utilisées

Différentes techniques d'analyses ont été utilisées pour déterminer les concentrations des composés organiques et minéraux et leur évolution lors des traitements par POCH et les teneurs en carbone organique total.

IV.1.1 Analyse par chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

La chromatographie liquide à haute performance est une technique de séparation et d'analyse des constituants à la fois qualitative et quantitative. Les séparations des constituants du mélange étudié sont fondées sur les différences d'affinité entre deux phases non miscibles :

- une phase stationnaire constituée d'un lit de matériau fixe: une colonne chromatographique apolaire en phase inversée RP-18.
- une phase mobile traversant en continu la phase stationnaire sous l'effet d'une pression.

Les analyses HPLC ont été effectuées à l'aide d'une chaîne chromatographique HPLC : Varian Prostar (Figure.IV.1).



Figure.IV.1 :HPLC (Varian Prostar)

a) Analyse des polluants étudiés

Les échantillons de pesticides sont prélevés à des intervalles de temps réguliers au cours de l'oxydation et analysés par HPLC. Ces échantillons sont séparés sur une colonne chromatographique Purospher RP-18, 5 μm , 4,6 \times 250 mm (Varian) à 40 °C.

Les conditions de détection des différents pesticides étudiés sont regroupées dans le tableau IV-1. Les phases mobiles sont des mélanges de Acétonitrile /Eau.

Tableau IV.1. Paramètres d'analyse chromatographique utilisés pour les composés étudiés au cours de ce travail

polluant	Composition de la phase mobile (%)		Débit (mL/min)	Longueur d'onde (nm)	Temps de rétention (min)
	Acétonitrile	Eau			
MP	85	15	1	275	6.3
4-CPhOH	50	50	0.8	280	2.9
PhOH	50	50	0.8	280	5.4

La détermination des concentrations est basée sur l'aire des pics chromatographiques à l'aide des courbes d'étalonnage (externe) construites à partir des solutions standards.

b) Analyse des acides carboxyliques

La séparation des acides carboxyliques a été réalisée à l'aide d'une colonne contenant une résine échangeuse d'ions à base de polystyrène divinylbenzène sulfoné (colonne SUPELCOGEL H 9 μm , 7,8 \times 300 mm) tout comme pour l'analyse des intermédiaires, à part

que la colonne est changée. L'élution a été effectuée avec une phase mobile aqueuse de 1% en acide sulfurique. Le débit de la phase mobile a été réglé à $0,2 \text{ mL min}^{-1}$.

La longueur d'onde de détection était fixée à 210 nm et la température de la colonne était maintenue à $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Les solutions standards préparées dans le but de suivre l'évolution des acides carboxyliques, qualitativement et quantitativement, au cours de l'oxydation.

La détermination des concentrations est basée sur l'aire des pics chromatographiques à l'aide des courbes d'étalonnage construites à partir des standards.

IV.1.2. Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (en anglais Gas chromatography-mass spectrometry) est une méthode d'analyse qui combine les performances de la chromatographie en phase gazeuse et de la spectrométrie de masse afin d'identifier et/ou de quantifier précisément de nombreuses substances. Cette technique est caractérisée par une grande sensibilité, la spécificité et la richesse des informations accessibles permettent la caractérisation de composés (Figure.IV.2).



Figure.IV.2: GC-MS (Varian Saturn 2200)

IV.1.3 Analyse par chromatographie ionique

La chromatographie ionique est une technique analytique qui permet l'analyse qualitative (par séparation des espèces présentes) et quantitative des espèces ioniques présentes dans un échantillon liquide dépourvu de matières en suspension. Les ions minéraux ont été dosés par chromatographie ionique de marque Metrohm 850, équipée d'un détecteur de conductivité (850Professional IC). L'acquisition et traitement des données a été possible grâce au logiciel «MagIC Net» (Figure.IV.3).



Figure.IV.3: IC Metrohm 850

a) Analyse des anions

Les échantillons sont séparés sur une colonne AS4A-SC, 4 mm × 250 mm, en utilisant un éluant constitué de $1,8 \times 10^{-3}$ mol/L de carbonate de sodium (Na_2CO_3) et $1,7 \times 10^{-3}$ mol/L de bicarbonate de sodium (NaHCO_3). L'emploi du tampon $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ permet une détection des pics en un temps très court, c'est à dire une élution rapide des ions. Une boucle d'injection de 50 μL a été utilisée. Le débit de la phase mobile a été fixé à 2 mL/min. Un courant de suppression SRS (suppresseur auto régénérant) de 30 mA a été appliqué pour augmenter la conductivité des ions à analyser par rapport à celle de l'éluant utilisé. Son rôle est de supprimer la conductivité de l'éluant, afin que l'ion à analyser soit mieux détecté sur le chromatogramme. Les courbes d'étalonnage ont été réalisées avec les sels suivants : chlorure de sodium pour le dosage des ions chlorures, nitrates de potassium pour les ions nitrates et sulfates de sodium pour les ions sulfates.

b) Analyse des cations

Les cations sont séparés sur une colonne CS4A-SC, 4 mm × 250 mm, en utilisant un éluant constitué de 9×10^{-3} mol/L de H_2SO_4 . Une boucle d'injection de 50 μL a été utilisée. Le débit de la phase mobile a été fixé à 1 mL/min. Un courant de suppression SRS (suppresseur auto régénérant) de 53 mA a été appliqué. La courbe d'étalonnage a été réalisée avec l'acétate d'ammonium pour le dosage des ions d'ammonium.

IV.1.4. Analyse du carbone organique total (COT)

Le carbone organique total (COT) est la quantité de carbone (mg de carbone par litre de solution) présente sous forme organique dans une solution aqueuse au cours de l'oxydation du polluant. Pour un composé du type $C_xH_yO_z$, le COT de la solution se calcule selon l'équation :
$$COT = X M [C_xH_yO_z]$$

Avec : M la masse molaire du carbone qui est de 12 g/mol, X nombre de carbone par mole du composé organique, $[C_xH_yO_z]$ la concentration en mM et le COT est donné en mg de carbone par litre.

Lorsque le taux de minéralisation est élevé, COT diminue au cours du traitement, cela signifie que les composés organiques présents dans la solution sont convertis en dioxyde de carbone, en eau et en éléments minéraux. Le principe du dosage du COT d'un échantillon est basé sur la conversion complète des atomes de carbone des substances organiques présentes en dioxyde de carbone (CO_2), et par conséquent le dosage du CO_2 formé. La mesure est donc réalisée dans une chambre de combustion à la température de 680 °C sur un catalyseur en Pt sous un flux d'oxygène pur. La combustion totale des matières organiques produit une quantité de dioxyde de carbone formé, qui est dosée par spectroscopie IR à la sortie du four. Durant ce travail, les teneurs en COT ont été mesurées grâce à un analyseur Shimadzu VCSH équipé d'un injecteur automatique par la méthode carbone total (CT) (Figure.IV.4). Les échantillons, acidifiés à 1% par l'acide chlorhydrique pour éviter la présence du carbone minéral (CO_2). Un volume de 20mL est prélevé automatiquement pour être analysé. Chaque mesure est effectuée 3 fois par l'appareil et le résultat retenu est la moyenne des deux valeurs les plus proches obtenues.



Figure.IV.4: TOC (Shimadzu VCSH)

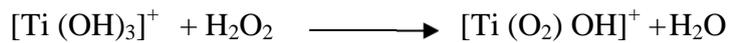
Les analyses ont été effectuées par étalonnage externe. Les calibrations ont été réalisées par des solutions standard de phtalate d'hydrogène de potassium.

Le résultat de la minéralisation, est exprimé en pourcentage d'abattement (élimination de COT), et donne par la relation suivante:

$$\text{pourcentage de minéralisation (\%)} = (\text{TOC}_0 - \text{TOC}_t) / \text{TOC}_0 \cdot 100.$$

IV.1.5. Dosage du peroxyde d'hydrogène par la méthode colorimétrique au titane

Le peroxyde d'hydrogène peut être dosé par la méthode colorimétrique au titane. Il se produit par réaction entre H_2O_2 et les ions $[\text{Ti}(\text{OH})_3]^+$, la formation d'un complexe jaune en milieu acide, ce complexe est obtenu par réaction entre le peroxyde d'hydrogène de la solution à titrer et les ions $[\text{Ti}(\text{OH})_3]^+$ issus d'oxysulfate de titane (TiOSO_4).



L'absorbance de la solution obtenue est mesurée à une longueur d'onde λ égale à 410 nm, cette valeur constitue la longueur d'onde maximale d'adsorption du complexe $[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH}]^+$.

La mesure a été effectuée dans une cuve en quartz de 1cm de trajet optique.

IV.1.6. Propriétés physico-chimique des polluants étudiés

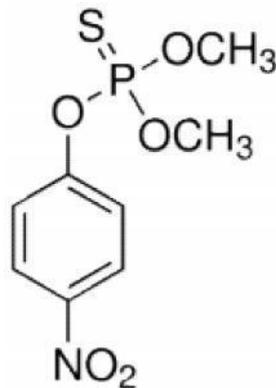
Nous avons choisi de décrire les propriétés physico-chimiques et quelques propriétés de toxicités aiguës des deux polluants que nous allons étudier : le Méthyl-Parathion (MP) et 4-chlorophénol (4-CPhOH)

IV.1.6.1. Méthyl parathion

Le méthyl parathion est une substance active de produit phytosanitaire (pesticide), Il présente un effet insecticide. Il appartient à la famille chimique des organophosphorés.

Description

Formule moléculaire brute : $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_5\text{PS}$



- DIMETHYL 4-NITROPHENYL PHOSPHOROTHIONATE

Apparence: Solide sous forme de cristaux, blanc à odeur d'oeuf pourri, d'ail

Propriétés physiques

État physique :	Solide
Masse moléculaire :	263,23 g/mol
Densité :	1,358 g/mL à 20 °C
Solubilité dans l'eau :	0,055 g/L à 20 °C
Densité de vapeur (air=1) :	9,1
Point de fusion :	37,5 °C
Point d'ébullition :	Sans objet
Tension de vapeur :	0,00001 mm de Hg (0,00000133 kPa) à 20 °C
Coefficient de partage (eau/huile) :	0,0074
Limite de détection olfactive :	0,0123 ppm

Propriétés toxicologiques

a) Absorption

Ce produit est absorbé par les voies respiratoires, la peau et les voies digestives.

b) Effets aigus

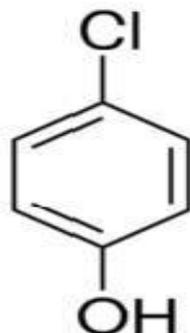
Inhibition des cholinestérases (nausées, vomissements, maux de tête, diarrhée, vertiges, faiblesse musculaire, sensation d'oppression thoracique, vision brouillée, myosis, larmoiement, hypersalivation, douleurs abdominales, fasciculation musculaire, dépression cardio-espíritoire, convulsions, coma, mort par arrêt cardiaque ou respiratoire). Note: les symptômes d'intoxication peuvent apparaître après un délai.

Dose létale 50 et concentration létale 50 DL₅₀

Souris (mâle) (Orale) :	14,5 mg/kg
Souris (femelle) (Orale) :	19,5 mg/kg
Rat (Orale) :	20 mg/kg
Rat (Cutanée) :	67 mg/kg

IV.1.6.2. 4-Chlorophénol

Description



Formule moléculaire brute : C₆H₅ClO

- 4-CHLORO-1-HYDROXYBENZENE

Apparence : Solide cristallin, blanc à odeur phénolique

Propriétés physiques

État physique :	Solide
Masse moléculaire :	128,56 g/mol
Densité :	1,25 g/mL à 20 °C
Solubilité dans l'eau :	27,1 g/L à 20 °C
Densité de vapeur (air=1) :	4,43
Point de fusion :	43,5 °C
Point d'ébullition :	219,7 °C
Tension de vapeur :	0,1 mm de Hg (0,013 kPa) à 20 °C
Concentration à saturation :	130 ppm
Coefficient de partage (eau/huile) :	0,00407
pH :	4,4 solution aqueuse saturée (pH calculé)
Limite de détection olfactive :	30,00 ppm

Propriétés toxicologiques

Absorption

Ce produit est absorbé par les voies respiratoires, la peau et les voies digestives.

Effets aigus

Irritation: peau, yeux, voies respiratoires, voies digestives; inhalation: maux de tête, étourdissements, troubles respiratoires, vomissements, incoordination, tremblements; hépatomégalie possible.

Effets chroniques

Inhalation: neurasthénie, insomnie, irritabilité, troubles de l'humeur, fatigabilité rapide, trouble neurologique (augmentation de l'excitabilité myoneurale).

Dose létale 50 et concentration létale 50 DL₅₀

Rat (Orale) :	660 mg/kg
Souris (Orale) :	860 mg/kg
Rat (Cutanée) :	1 500 mg/kg
Rat (Orale) :	500 mg/kg
Souris (Orale) :	1 373 mg/kg

IV.2. Applications et activités catalytiques des montmorillonites pontées par polyhydroxoméталate pour l'élimination du méthyl parathion par les procédés d'oxydation catalytique hétérogène (POCH)

Introduction:

Les pesticides organophosphorés (OP) largement utilisés dans la protection des plantes et des cultures sont fréquemment détectés dans les eaux de surface et des eaux souterraines avec des concentrations de l'ordre du µg/L au ng/L [8, 9]. La toxicité des OPs est due principalement à l'inhibition de l'enzyme acétylcholinestérase (AChE) dans le système nerveux [3, 4].

Le Méthyl parathion (MP) est un pesticide organophosphoré (OP) introduit dans le marché agricole au début des années 1950. Cet insecticide est largement utilisé pour contrôler la mastication et les insectes suceurs dans un large éventail de cultures, notamment les céréales, les fruits, la vigne, les légumes, les plantes ornementales, le coton et d'autres cultures [10]. Malgré que, le MP est classé " extrêmement dangereux " par l'organisation mondiale de la santé [11], il demeure largement utilisé dans les cultures en tant qu'insecticide agricole en Algérie. Le MP est généralement appliqué sous forme de pulvérisation et peut contaminer les

sols, l'eau et les eaux souterraines, ainsi il constitue un danger potentiel pour les animaux et l'être humain. La dégradation du MP peut conduire à certains produits plus dangereux à l'instar du méthyl paraoxon, considéré plus toxique que le produit initial [12]. En outre, La concentration tolérée du MP dans les eaux souterraines est évaluée à 0,1 µg/L par l'Union européenne [13]. Le MP est aussi hautement toxique et difficilement biodégradable en vue de différentes méthodes qui ont été testées pour sa destruction dans l'eau. Parmi les procédés utilisés pour l'élimination de ces polluants, les procédés d'oxydation avancée (POA), définis comme étant des procédés d'oxydation en phase aqueuse basés sur l'utilisation du radical hydroxyle comme oxydant [14].

Les catalyseurs employés dans l'oxydation catalytique hétérogènes en présence de peroxyde d'hydrogène (POCH) sont le plus souvent d'oxydes de métaux de transition et des métaux nobles comme des phases actives imprégnées sur des zéolithes [15] ou du charbon actif [16]. Les catalyseurs à base de la Montmorillonite intercalée par polyhydroxométalate Al-Cu ou Al-Fe ont donné des résultats prometteurs pour l'oxydation des composés organiques dans des milieux aqueux. Les argiles pontées sont des matériaux microporeux dotées d'une grande surface et d'une propriété acide. L'intercalation des groupements cationiques inorganiques comme des piliers confère une stabilité thermique générant de nouveaux micropores et des sites acides dans les matériaux argileux [17-18]. Récemment, ces matériaux ont été de plus en plus utilisés comme catalyseurs pour plusieurs réactions catalytiques importantes [19, 20]. En ce qui concerne les POCH, des efforts importants sont en cours afin de développer des catalyseurs solides capables de générer des radicaux réactifs dans des conditions normales de température et de pression, étant souvent appelé l'oxydation catalytique en présence de peroxyde d'hydrogène (POCH).

La montmorillonite présente de bonnes propriétés physico-chimiques qui sont utiles dans un grand nombre d'applications, principalement, en raison de leur capacité d'absorption et de leurs propriétés acides [21]. La Montmorillonite peut être pontée par différents cations polyhydroxymetal. Lors de la calcination, les matériaux résultants contiennent des piliers d'oxydes métalliques qui maintiennent les feuillets d'argile, exposant ainsi les surfaces internes des couches d'argile. La combinaison du procédé d'oxydation catalytique en présence de peroxyde d'hydrogène avec l'ultrason (processus Sono-POCH), peut être appliquée dans le but d'augmenter l'efficacité de la minéralisation des composés organiques [22]. L'avantage d'utiliser un système hétérogène réside dans la récupération facile des catalyseurs par filtration. En outre, les ondes ultrasoniques dans les systèmes hétérogènes diminuent les limitations de transfert de masse et de la fragmentation du solide en petites particules, offrant

ainsi une plus grande surface [23]. Ces deux éléments représentent les avantages principaux du système ultrason sur les autres POCH [24,25].

IV.2.1. Activités catalytiques

Les catalyseurs Mt-Fe/Al, Mt-Co/Al, Mt-Cu/Al, Mt-Fe.Cu/Al et Mt-Fe.La/Al, ont été testés pour l'élimination du méthyl parathion par le procédé (POCH). Le tableau IV.2 présente les caractéristiques texturales des catalyseurs utilisés.

Tableau IV.2: Les propriétés texturales de Bentonite naturelle et des catalyseurs synthétisés

Catalyseurs	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	d_p (Å°)
Bt	24	0.02	20.67
Mt- Fe/Al	117	0.1149	19.58
Mt-Co/Al	78	0.07979	18.08
Mt-Cu/Al	79	0.06578	16.12
Mt-Fe.Cu/Al	116	0.1345	15.96
Mt-Fe.La/Al	152	0.1859	15.95

IV.2.1.1. Procédé d'oxydation catalytique hétérogène en présence du peroxyde d'hydrogène (POCH)

Les expériences de l'activité catalytique des différentes montmorillonites pontées pour l'oxydation catalytique hétérogène du méthyl parathion (MP) en présence du peroxyde d'hydrogène, ont été réalisées dans un réacteur thermostaté en Pyrex de 250 mL.

Le pesticide méthyl parathion de (MP) était de bonne qualité analytique (98% de pureté) approvisionné par de Riedel-de Haën (Allemagne). Le cas échéant, des solutions de 50 mg/L ont été préparées avec de l'eau ultra-pure. La température de réaction a été ajustée moyennant une circulation d'un fluide thermique à 298K en utilisant un appareil de chauffage de modèle Julabo MC4. Le réacteur contient une solution aqueuse (0.2L) du MP de concentration initiale égale à 50 mg/L (Figure IV.5).



Figure IV.5 : Photo du réacteur utilisé dans le Procédé POCH

Le pH de la solution a été ajusté à 3 par ajout de l'acide sulfurique (H_2SO_4) concentré, alors que l'initiation de la réaction est assurée par ajout d'une quantité de 0,2 mL de peroxyde d'hydrogène (30 % en poids). Le pH a été contrôlé en permanence dans la plage considérée comme optimal dans le procédé POCH et allant de 3 à 3.2, ainsi que celle pour l'oxydation catalytique en présence du peroxyde d'hydrogène par le biais des catalyseurs (Mt-Fe/Al, Mt-Co/Al, Mt-Cu/Al, Mt-Fe.Cu/Al, Mt-Fe.La/Al) [26,27]. L'élimination du catalyseur dans les échantillons prélevés a été effectuée par l'emploi d'un filtre en nylon dont la taille des pores est de 0,2 μm . Les échantillons ont été prélevés chaque 15 minutes, cependant, la réaction est arrêtée en ajoutant quelques gouttes d'hydroxyde de sodium (0,1 M). Les échantillons analytiques ont été conservés dans des bouteilles en plastique à une température de 4 °C.

IV.2.1.2. Procédé Sono-POCH

Les conditions expérimentales sont identiques à celles du procédé POCH, décrites précédemment. Le réacteur a été placé dans un bain à ultrasons de marque (Elma, Trans Sonic TH-I-10, Allemagne) où la fréquence d'ondes ultrasonores utilisée était de 35kHz et la puissance 160watt (Figure IV.6).



Figure IV.6 : Photo du réacteur utilisé dans le Procédé Sono-POCH

Les études de dégradation du MP ont été réalisées par le procédé Sono-POCH, l'efficacité de dégradation de cette méthode a été comparée à celle de la dégradation obtenue par le procédé POCH.

IV.2. 2. Analyse chimique

Afin d'éliminer d'éventuelles particules de catalyseur avant l'analyse, les échantillons prélevés de la réaction ont été filtrés à l'aide des filtres de type Millipore disques (nylon) dont la taille des pores est de 0,2 μm . La cinétique de dégradation du méthyl parathion est suivie par la technique de chromatographie liquide à haute performance à barrettes de diode (HPLC-DAD). Les analyses ont été effectuées par un système HPLC Shimadzu. La colonne analytique utilisée est HDO-C18 (150mm x 3mm, 3 μm). Le flux de la phase mobile était de 0,5 mL/min et le volume d'injection était 20 μL . La solution d'éluion isocratique était composée de l'acétonitrile (15%) et eau (85%). La longueur d'onde de détection était de 275 nm. Les spectres d'absorption sont dans la plage spectrale (200-800 nm).

Les solutions aqueuses de MP (1mg/L) ont été enregistrées sur le spectrophotomètre, modèle Shimadzu UV-2101.

La formation d'ions inorganiques est détectée en utilisant un chromatographe ionique, modèle Metrohm 850, équipé d'un détecteur de conductivité professionnel CI (850 Professional IC). Une colonne Metrosep-A-Supp (250 mm x 4 mm) 16-250/4 et une phase mobile composée du $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ à un flux de 0,8 mL/min sont utilisées pour l'analyse des anions. Les produits intermédiaires de la dégradation du méthyl parathion ont été extraits avec du dichlorométhane (3 mL x 3). La fraction organique combinée a été séchée par du Na_2SO_4 et concentrée sous évaporateur rotatif. La séparation et la détection des produits

intermédiaires sont effectuées moyennant un GC/MS (Varian Saturn 2200). Le CPG a été équipé d'une colonne capillaire HP-5 (30 m x 0,25 mm de diamètre intérieur) dont le gaz vecteur est l'Hélium (1,5 mL /min) et avec un système d'injection sans division.

La température initiale du four GC était réglée à une valeur initiale de 50 °C et qui est maintenue pendant 3 minutes, par la suite, la température a été augmentée de 50 à 170°C à une vitesse de chauffe de 25 °C/min, puis, augmentée de 170 à 250 °C à une vitesse de chauffe de 4 °C/min. La température finale était maintenue pendant 4 min. Les températures de l'injecteur et de l'interface ont été imposées à 250 °C. Les spectres de masse ont été obtenus par le mode impact électronique (EI) à 70 eV en utilisant le mode scan complet.

IV.2.3. Performance catalytique

Afin de déterminer le meilleur catalyseur pour le processus de dégradation, nous avons étudié l'oxydation d'une concentration de 50 mg/L de méthyl parathion (MP) par 0,2 mL d'une solution de peroxyde d'hydrogène (30 % en poids) de concentration 600 mg/L, en présence de 0,5 g/L de divers catalyseurs à un pH de 3 et sous une température de 25°C. Tous les résultats sont présentés en traçant le pourcentage de conversion de MP en fonction du temps. La Figure IV.7 expose les résultats de l'activité catalytique pour les différents catalyseurs synthétisés dans la réaction d'oxydation du MP. On constate que la bentonite naturelle de départ présente une très faible activité (conversion MP) en raison de l'absence des sites actifs.

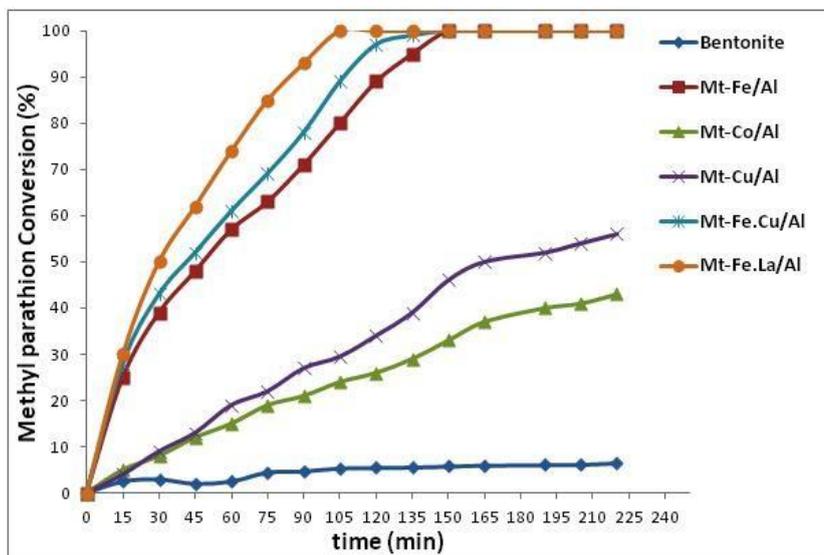


Figure IV.7: L'activité catalytique des montmorillonites pontées dans la dégradation du MP par le procédé hétérogène POCH

Les matériaux Mt-Co/Al, Mt-Cu/Al, dans lesquels aucune espèce de fer n'est introduite, présentent également une activité catalytique qui peut être due à l'effet du cobalt ou du cuivre

dans le procédé d'oxydation catalytique hétérogène en présence de peroxyde d'hydrogène, ainsi qu'à l'existence de fer provenant de la bentonite naturelle (qui est détecté par fluorescence X). Après le processus de pontage, ces deux éléments (Co ou Cu) deviennent accessibles aux molécules du réactif.

Les matériaux solides synthétisés (Mt-Fe/Al, Mt-Fe.Cu/Al et Mt-Fe.La/Al) sont d'excellents catalyseurs dans la mesure où ils permettent une transformation quasi totale du méthyl parathion en moins de deux heures. Il est clair que l'incorporation d'espèces de Fer conduit à des solides plus actifs. D'autre part, il est vérifié que le matériau Mt-Fe.La/Al présente une activité catalytique remarquable dans le procédé d'oxydation du MP. D'autre part, la montmorillonite modifiée avec le polycation (Al.Fe.La) est un catalyseur très actif (qui donne 100% de conversion de méthyl parathion dans les premières 2 h de réaction) qui permet une oxydation totale du méthyl parathion à 25 °C et à pression atmosphérique.

IV.2.4. Etude de la minéralisation du MP

La disparition du MP ne reflète pas nécessairement sa minéralisation complète. Par ailleurs, il est bien connu que lors de la dégradation de certains polluants, les produits intermédiaires sont encore plus souvent dangereux que le parent.

Par conséquent, la surveillance de la quantité totale du carbone organique (TOC) est un indicateur plus représentatif de la disparition de tous les composés organiques à partir de la solution cible. La Figure IV.8 dévoile le pourcentage d'élimination TOC en fonction du temps. La minéralisation des polluants initiaux a été étudiée par la mesure du carbone organique total qui montre une minéralisation complète à pH= 3 en présence des catalyseurs (Mt-Fe/Al, Mt-Fe.Cu/Al et Mt-Fe.La/Al).

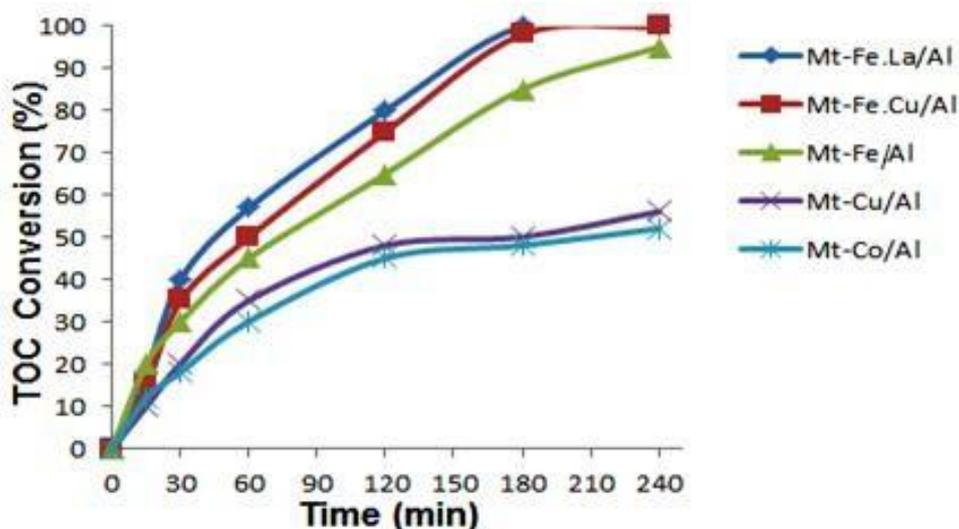


Figure.IV.8: Conversion de TOC par POCH pour la minéralisation du MP

$[C_{MP}]_0 = 50 \text{ mg/L}$, $[H_2O_2]_0 = 600 \text{ mg/L}$ [catalyseur] $_0 = 0.5 \text{ g/L}$, $pH_0 = 3$, $T = 25 \text{ °C}$).

La capacité de minéralisation du procédé POCH a également été évaluée par les expériences représentées sur la Figure IV.8 à partir du pourcentage de conversion de COT. La valeur TOC_0 initiale pour la solution cible de concentration 50 mg/L en MP est de 35mg/L, après application de nos catalyseurs (Mt-Fe/Al, Mt-Fe.Cu/Al et Mt-Fe.La/Al) sur le MP, le TOC correspondant se situe à des valeurs élevées comprises entre 83-99% après 180 min de réaction. Dans les meilleures conditions de la réaction d'oxydation catalytique en présence de peroxyde d'hydrogène (deux fois la quantité stoechiométrique de H_2O_2 nécessaire pour minéraliser le polluant à une température de 25°C et une concentration en catalyseur Mt-Fe.La/Al de 0.5 g/L), le MP est complètement dégradé au bout de 3 heures, avec minéralisation totale : le pourcentage du COT atteint est d'environ 99%. La Figures IV.9 expose la variation du COT en présence des sels Na_2SO_4 et NaCl. Les résultats obtenus mettent en évidence l'efficacité du POCH en présence de Na_2SO_4 et NaCl qui reste importante, même en présence des ces sels.

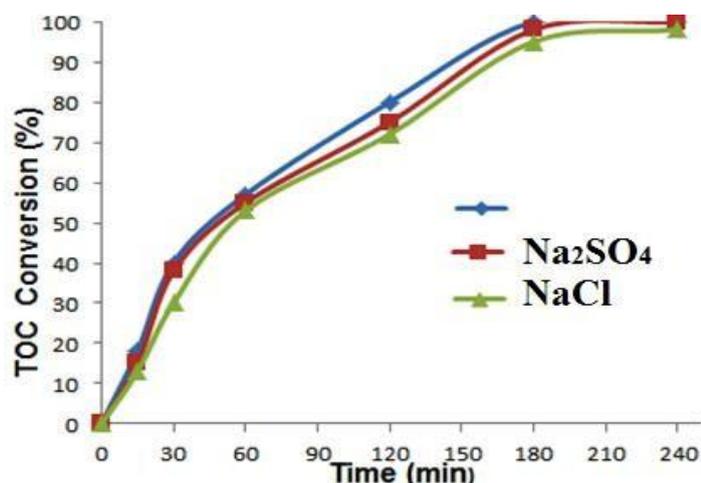


Figure IV.9: Effet des sels sur la minéralisation du MP lors du traitement par les procédés POCH avec le catalyseur Mt-Fe.La/Al
 ($[C_{MP}]_0 = 50\text{mg/L}$; $COT_0 = 35\text{ mg/L}$; $[Na_2SO_4] = 100\text{ mg/L}$, $[NaCl] = 100\text{ mg/L}$).

Afin de confirmer le degré de minéralisation du MP dans le procédé POCH en présence du catalyseur Mt-Fe.La/Al, une détermination d'un chromatogramme d'ions est réalisée pendant 120 min à 30 min d'intervalle. Le chromatogramme ionique présenté sur la Figure IV.10, montre qu'il existe trois types de pics, qui appartiennent respectivement à N, S et P anions, respectivement, résultant des atomes de N, S et P de la molécule MP. Il est clair que les hétéroatomes N, S et P sont minéralisés en anions (NO_3^- , SO_4^{2-} et PO_4^{3-}), respectivement, par le procédé POCH. En outre, on peut constater que les pics des anions de N, S et P deviennent plus importants au fur et à mesure que le temps de réaction d'oxydation augmente, ce qui indique que le MP est dégradé progressivement.

Intensité

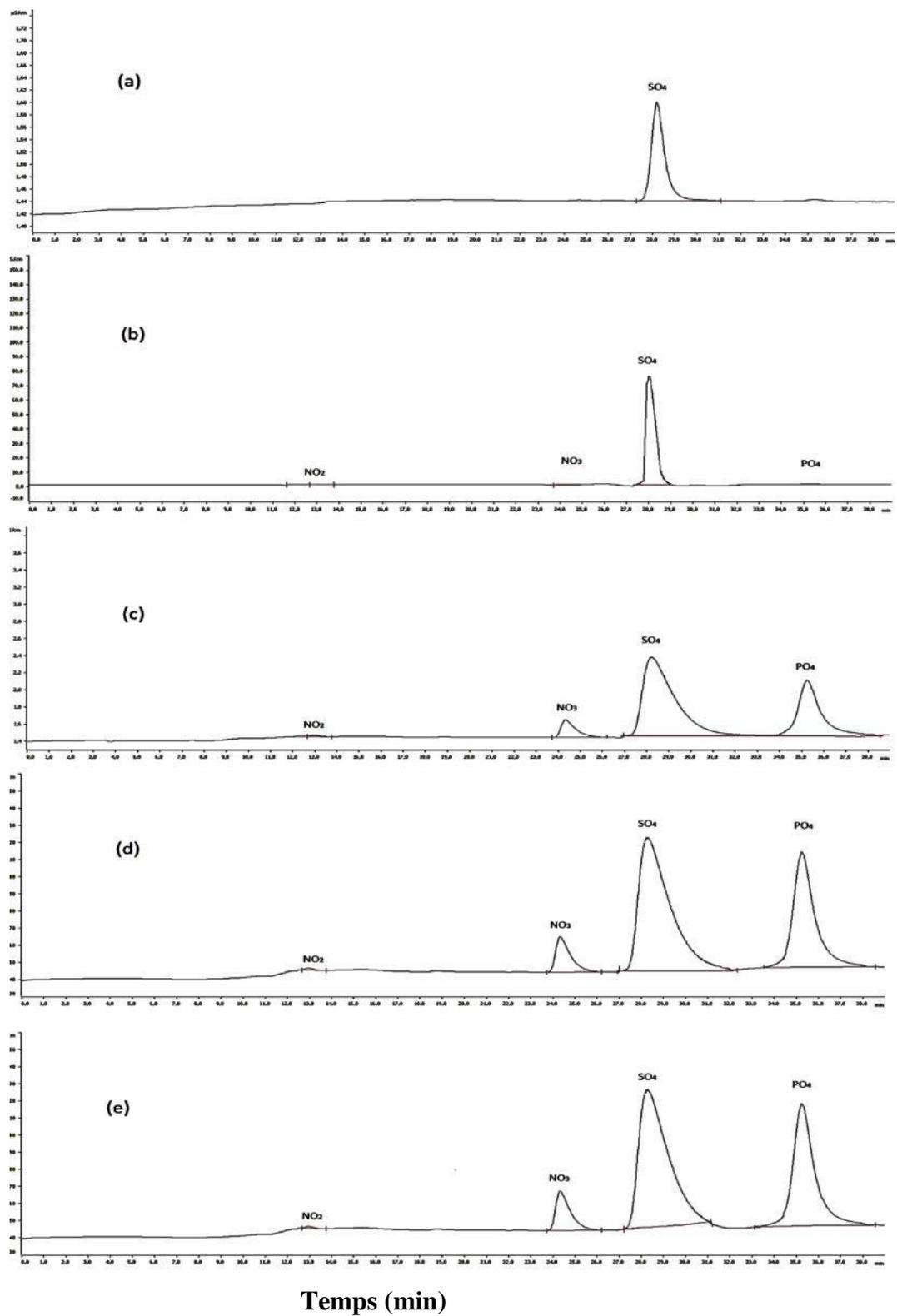


Figure IV.10: La cinétique de la réaction par le POCH pour la minéralisation du MP mesuré par La chromatographie ionique de la solution MP à différents intervalles de temps: 0 (a), 30 (b), 60 (c), 90 (d), (e), 120 mn en présence du catalyseur Mt-Fe.La/Al.

Après 3 heures de temps de réaction de dégradation, la présence du MP est déterminée en utilisant un GC/MS. Les résultats obtenus sont représentés par le chromatogramme de la Figure IV.10, où on constate qu'aucun pic ne correspond au méthyl parathion de même qu'aucun composé organique intermédiaire n'a été observé.

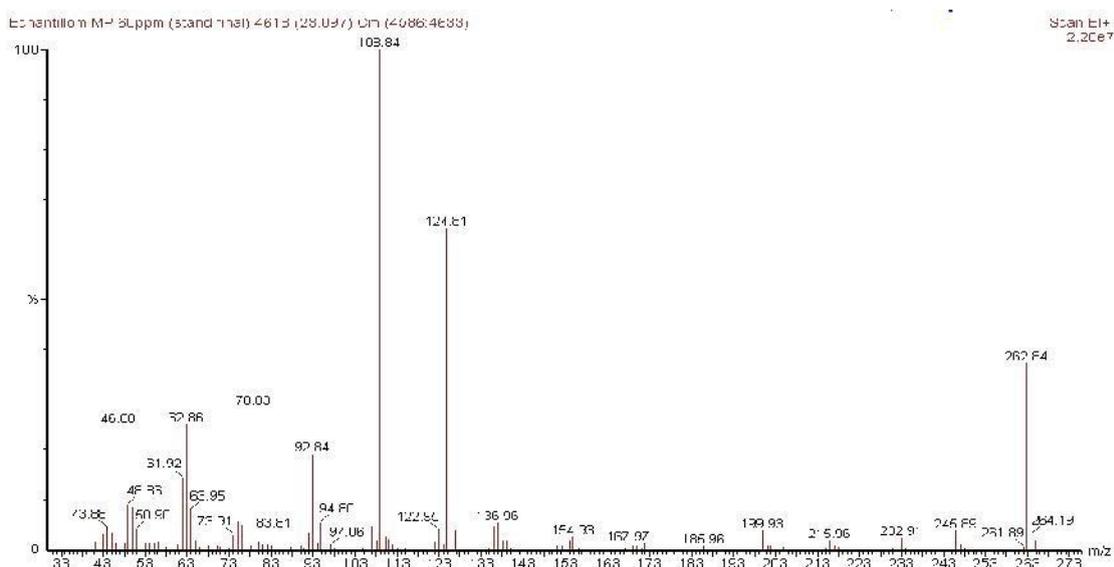
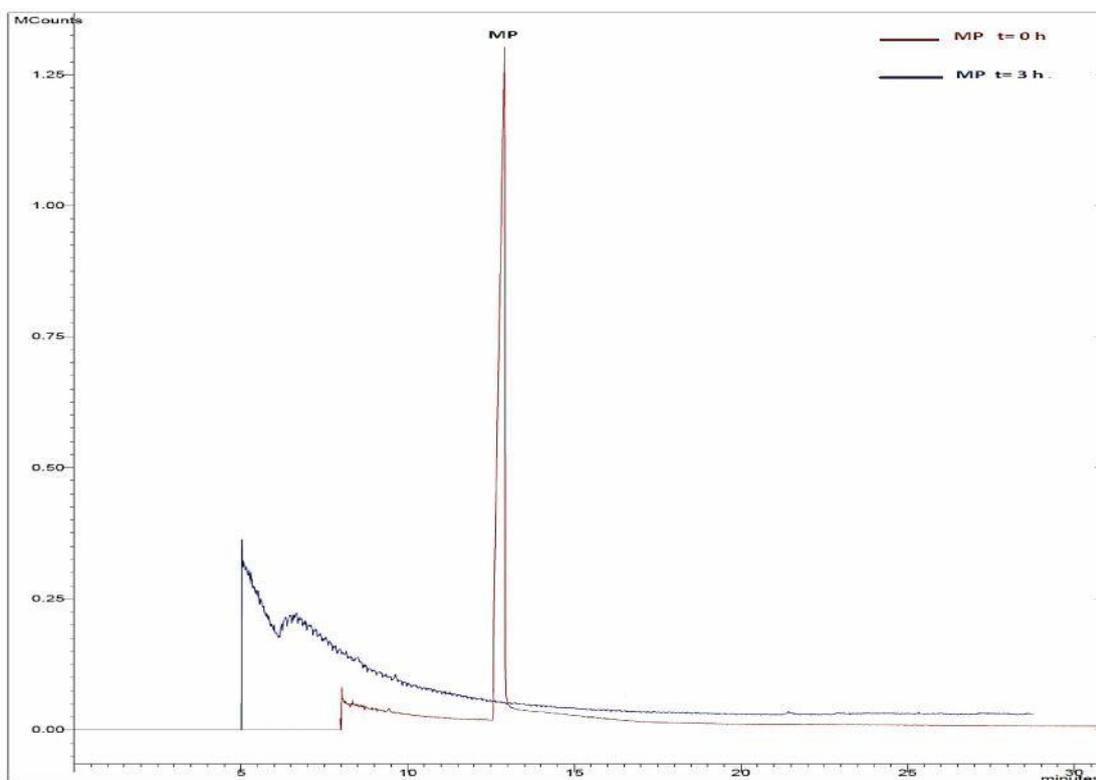
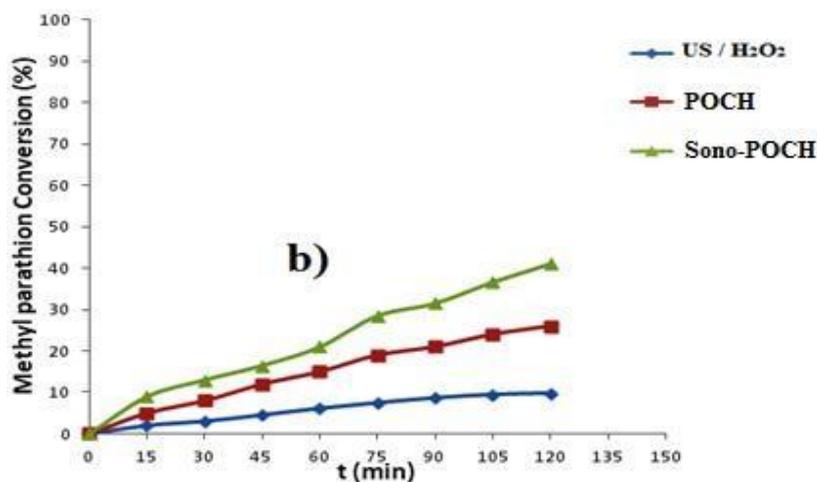
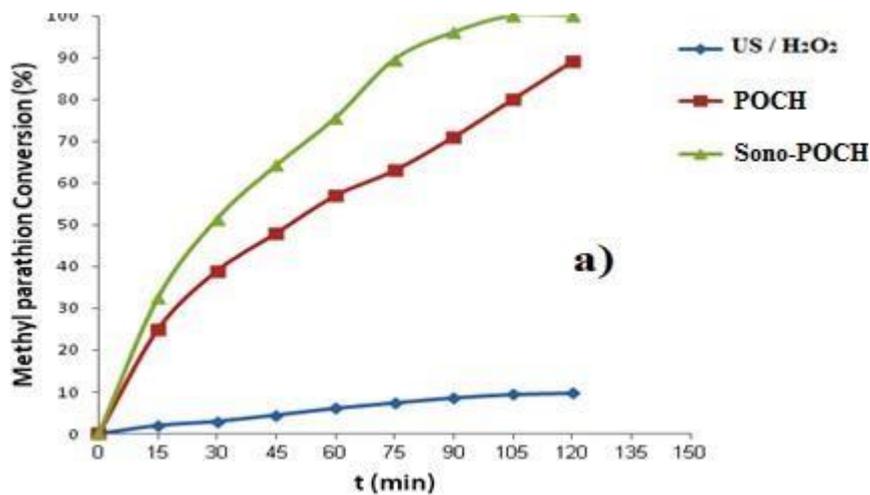


Figure IV.11: Spectres GC-MS de la solution initiale de MP et de la solution MP traitée par le POCH après 3h en présence du catalyseur Mt-Fe.La/Al.

Les principaux produits issus de l'oxydation du méthyl parathion (MP) par H_2O_2 sont le CO_2 et le H_2O . Les composés aromatiques sont minéralisés, durant la minéralisation totale du MP. Les produits finaux sont le CO_2 , H_2O et des ions inorganiques (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_2^- et NO_3^-) que l'on a déjà cité dans des travaux ultérieurs [28].

Dans le but d'augmenter l'efficacité de la décomposition et réduire ainsi le temps nécessaire pour l'élimination des polluants, la combinaison des ondes ultrasonores (bain ultrason) et le procédé d'oxydation catalytique hétérogène en présence de peroxyde d'hydrogène a été étudié.

La comparaison du procédé Sono-POCH et du procédé POCH pour la dégradation du MP bien sûr en présence toujours des catalyseurs synthétisés permet de mettre en exergue l'influence des ondes ultrasonores et leur amélioration (phénomène de synergie). Cette comparaison de l'efficacité de dégradation du MP, était mise en œuvre par la réalisation des deux procédés dans les mêmes conditions de travail. Les résultats des expériences relatives à l'utilisation des ultrasons en présence du peroxyde d'hydrogène sont rapportés dans la Figure IV.12.



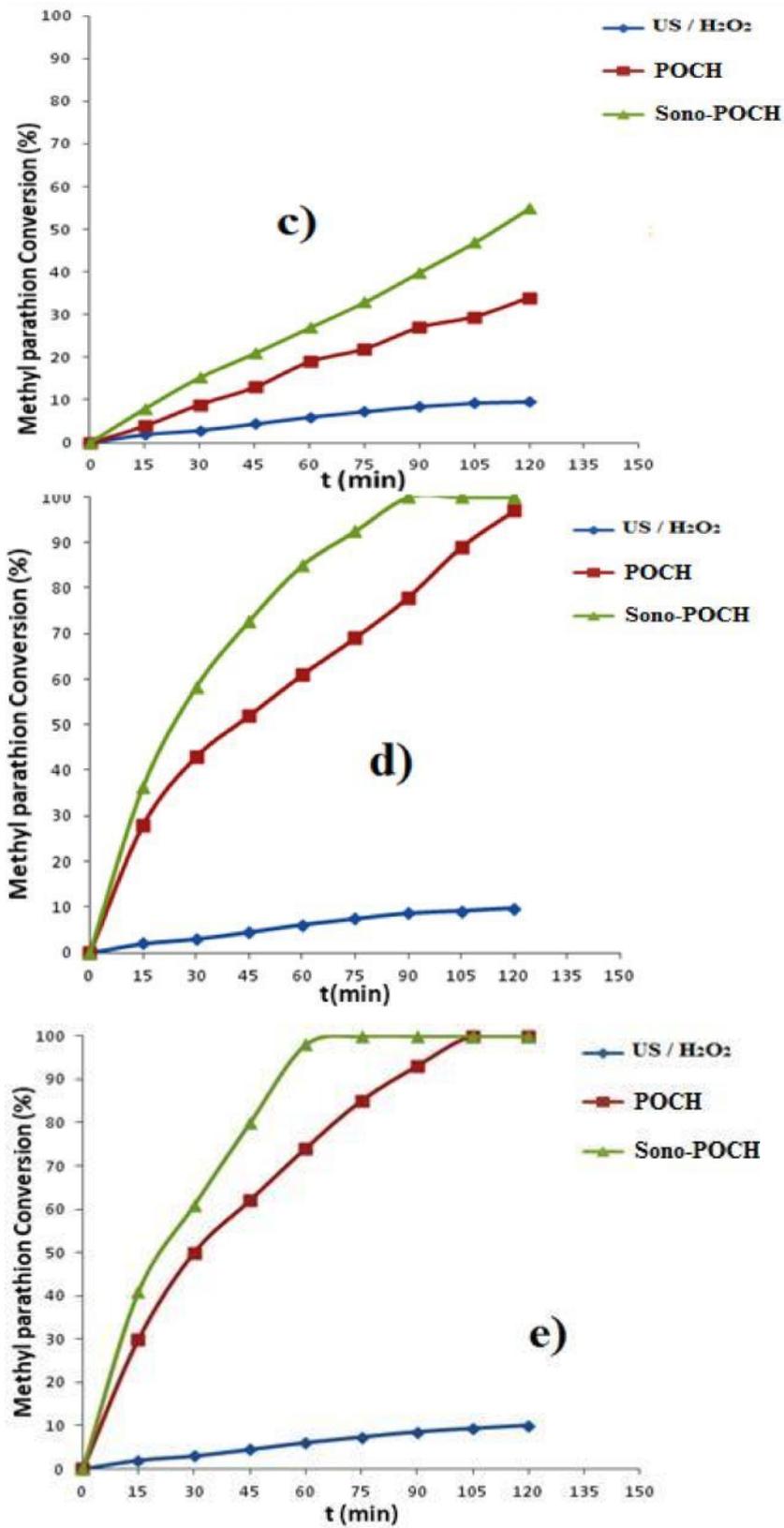


Figure IV.12: Comparaison des rendements de dégradation du MP par les deux procédés Sono-POCH et POCH seul par les différents catalyseurs

(a) : Mt- Fe/Al, (b): Mt-Co/Al, (c): Mt-Cu /Al, (d) : Mt-Fe.Cu/Al, (e): Mt-Fe.La/Al.

Dans les conditions expérimentales imposées, le rendement de dégradation du MP par le procédé Sono-POCH est beaucoup plus élevé à celui obtenu par le procédé POCH (Figure IV.12). La comparaison entre les expériences ultrasoniques effectuées en présence et en absence des catalyseurs hétérogènes démontre la réussite de la minéralisation du MP par le catalyseur. Le procédé Sono-POCH est relativement beaucoup plus efficace en présence du catalyseur Mt-Fe.La/Al, qui donne une efficacité de 100% pendant un temps de contact de 60min. Une telle augmentation de l'efficacité peut être attribuée à l'agitation du mélange. Le transfert de masse permet une meilleure homogénéisation, de même, les ondes ultrasonores induisent une grande quantité de bulles de cavitation et garantissent le nettoyage en continu de la surface du catalyseur, conduisant ainsi à une augmentation globale de l'activité des catalyseurs hétérogènes :

L'ultrason est également connu pour sa capacité de disperser les particules agglomérées et de générer les radicaux hydroxyles pendant la sonification de la phase aqueuse. Ces effets peuvent également être responsables de l'efficacité élevée du procédé Sono-POCH.

Enfin, la teneur en fer dans la solution filtrée après oxydation par les procédés hétérogènes POCH et Sono-POCH du MP dans tous les tests, a été mesurée par analyse ICP-MS réalisée dans un spectromètre Varian Vista AX dans le but de pouvoir déterminer le degré de lixiviation des catalyseurs dans le milieu réactionnel.

La quantité de fer dissoute dans la solution a été déterminée à la fin de chaque test pour tous les procédés hétérogènes, POCH et Sono-POCH. Le tableau IV.3 résume le degré de lessivage du fer (mg/L) dans le milieu réactionnel à la fin de chaque test catalytique.

Tableau IV.3: Concentration du Fer (mg/L) dans le milieu réactionnel à la fin de chaque test catalytique

catalyseurs	Sono-POCH	POCH
Mt- Fe/Al	4.6	3.3
Mt-Co/Al	0.15	0.1
Mt-Cu/Al	0.2	0.1
Mt-Fe.Cu/Al	4.95	3.5
Mt-Fe.La/Al	4.5	4.1

La lixiviation du Fer était négligeable durant toute la durée nécessaire de la réaction pour une conversion pratiquement complète du MP. Le Tableau IV.3 indique clairement que la

concentration du Fer n'a pas été supérieure à 5 mg/L pour l'ensemble des catalyseurs utilisés après le traitement. Il a été démontré que l'oxydation par les procédés POCH et l'oxydation Sono-POCH du MP est principalement due au rôle hétérogène des catalyseurs au lieu du fer dissout. Cette faible concentration en fer dans les effluents est due au traitement thermique (calcination des catalyseurs) qui procure une stabilité des catalyseurs synthétisés.

Conclusion

Les tests catalytiques ont révélé que la Mt pontée par les polyoxocations Al.Fe, Al.Fe.Cu ou Al.Fe. La présente une forte activité d'oxydation du méthyl parathion. Il a été également montré que la dégradation totale du méthyl parathion a eu lieu pendant les 3 premières heures. La minéralisation complète du méthyl parathion est obtenue en utilisant le procédé POCH, ce qui conduit à la formation du CO₂, H₂O et les ions inorganiques (PO₄³⁻, SO₄²⁻, NO₂⁻ et NO₃⁻), en tant que produits finaux[29,30].

Ces résultats mettent en exergue l'activité élevée du procédé Sono-POCH (US/catalyseur/H₂O₂) ou POCH seul dans la dégradation des solutions MP, par rapport au procédé POCH (catalyseur/H₂O₂). De même, il faut souligner un effet synergétique clair.

IV.3. Applications et activités des Catalyseurs à base de polyoxométalate dans les procédés d'hydrogénation (HDC) et d'oxydation (POCH)

Introduction

Les Chlorophénols (CP) ont été classés en tant que polluants toxiques de premier degré par EPA (US Environmental Protection Agency) [31]. Les CPs font aussi partie de la famille des composés organiques considérés comme des polluants persistants par la décision européenne numéro 2455/2001/CE qui limite la concentration admissible en chlorophénols dans l'eau potable à 10 µg/L. En raison de leur toxicité élevée et leur résistance à la biodégradation, les chlorophénols constituent une grande menace sur les êtres humains [32,33]. Cependant, Les CPs ont été appliqués comme intermédiaires dans la synthèse de certains insecticides, d'agents antisalissure, de produits pharmaceutiques et dans des industries agrochimiques [34,35]. Le développement des méthodes efficaces pour l'élimination des chlorophénols connaît un essor considérable permettant à nos jours de proposer diverses méthodes jugées performantes. L'une des alternatives pratique utilisée dans le traitement des eaux usées contenant des composés chlorophénoliques est l'hydrodéchloration catalytique en phase liquide (HDC) [37].

Dans ces réactions, les CPs sont convertis, en phase liquide, en cyclohexanone et cyclohexanol qui sont relativement moins toxiques [38-39]. Le procédé d'hydrodéchloration est efficacement mis au point par l'emploi de catalyseurs déposés sur différents matériaux à l'instar de l'alumine, du charbon actif ou d'argile pontée, cependant, des métaux précieux sont utilisés comme phase active, en étant le plus actif le Pd et moins porté à la désactivation [40-41]. Les procédés d'oxydation catalytique ont été également utilisés pour l'élimination des CPs [42,43] à l'échelle industrielle, toutefois, le défi majeur demeure dans l'emploi des oxydants les moins chers et les plus respectueux de l'environnement. Dans les dernières années, l'utilisation du peroxyde d'hydrogène comme agent oxydant dans les procédés d'oxydation avancés (POA) a attiré beaucoup d'attention, notamment du point de vue chimie verte. Parmi ces procédés on cite celui de Fenton qui a été profondément étudié dans les dernières années [44,45], en utilisant le Fe^{+2} en solution comme catalyseur pour générer des radicaux hydroxyles en présence de peroxyde d'hydrogène. Néanmoins, l'inconvénient majeur des catalyseurs homogènes dans une application industrielle est la difficulté de leur récupération du milieu réactionnel. Par conséquent, la possibilité d'utilisation des catalyseurs hétérogènes dans les POA a été étudiée au cours des dernières années [46].

Parmi les catalyseurs les plus utilisés pour l'oxydation, on cite : les supports d'alumine, les zéolithes, le charbon actif ou les argiles pontées, tandis que les métaux de transition tel que : le fer (Fe) ou le cuivre (Cu) représentent les phases actives les plus testées [47-48].

D'autre part, l'oxydation des phénols chlorés en phase aqueuse peut conduire à la formation d'intermédiaires chlorés fortement toxiques [49,50]. Le procédé HDC est une étape primaire avant oxydation qui pourrait éviter la formation de ces composés dangereux. Des travaux sur la combinaison de HDC et POCH pour la réduction des chlorophénols ont été réalisés et qui sont disponibles dans la littérature et ceci en utilisant des catalyseurs monométalliques [51-55] ou bimétalliques [56]. Il a été également prouvé que le phénol peut être oxydé dans des conditions moins sévères, à une température inférieure à celle nécessaire à l'oxydation du cyclohexanone, ce qui rend préférable d'arrêter le processus HDC juste après la déchloration sans parvenir à une hydrogénation profonde [56]. Une autre possibilité est l'utilisation de ces deux procédés, à la fois la génération du H₂ et du H₂O₂ in situ avec des catalyseurs de Pd, de l'acide formique et de l'O₂ [57]. De par leur diversité de structures moléculaires et de leur réactivité, les Polyoxométalates (POM) en tant que composés particuliers ont attiré une attention remarquable dans plusieurs applications en catalyse, en sorption, en photochimie et en science des matériaux [58]. Ils sont utilisés comme catalyseurs d'oxydation dans la synthèse organique et la protection de l'environnement en raison de leurs propriétés moléculaires, leur potentiel redox ainsi que leur solubilité [59]. Les structures de Keggin sont les structures les plus connues des polyoxométalates. Ils peuvent être représentés par la formule moléculaire générale $[XM_{12}O_{40}]^{-x8}$, dans laquelle X est l'hétéroatome, x est l'état d'oxydation de X et M représente l'atome additif (Mo, W) [60]. Également, les Hétéropolyacides (HPA) avec la structure de type Keggin ont été largement étudiés pour des fins d'utilisation en tant que catalyseurs acides et redox [58, 60]. Il a été rapporté que les POM servent à activer le peroxyde d'Hydrogène. Ainsi, ils sont considérés comme des catalyseurs potentiels qui peuvent être appliqués dans les procédés d'oxydation avancés à l'instar du POCH [61]. Cependant, leur faible surface spécifique et leur haute solubilité dans les solvants polaires limitent leur utilisation dans des applications industrielles. De cette façon, les catalyseurs hétérogènes à base de POM peuvent être préparés de la même manière que ceux utilisés dans les argiles comme supports. La synergie des argiles et des POM, a été fortement discutée pour le développement de nombreux processus verts avec des applications industrielles potentielles [62]. La Montmorillonite (Mt) peut être pontée par différents polyoxométalates donnant naissance à des catalyseurs sous l'abréviation suivante Mt-POM. Lors de la calcination, les matériaux résultants contiennent des piliers d'oxydes métalliques

qui maintiennent les feuillets d'argile, exposant ainsi les surfaces internes des couches de Montmorillonite [62]. L'intercalation des groupements cationiques inorganiques en tant que piliers confère une stabilité thermique, de plus cette intercalation génère une structure poreuse avec certains sites de surface, de nouveaux micropores et des sites acides dans la Montmorillonite pontée, favorisant ainsi l'utilisation potentielle de ces matériaux solides dans des procédés catalytiques. Les travaux actuels portent sur l'utilisation des matériaux Mt-POM comme catalyseurs dans la combinaison des procédés HDC et POCH pour le traitement d'une solution aqueuse de 4-CPhOH. En effet, l'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) et l'acide phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$) ont été choisis comme de simples types de keggin POM, pour former les piliers entre les feuillets de la Montmorillonite. Le Pd a également été introduit dans la Montmorillonite pontée par imprégnation humide comme phase active pour HDC. Les matériaux synthétisés ont été utilisés comme catalyseurs dans le procédé HDC pour la dégradation du 4-CPhOH. Les résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus lors de l'essai du procédé combiné HDC-POCH dans le même réacteur discontinu avec introduction des deux réactifs, H_2 et H_2O_2 , pour le même temps de contact et le même milieu réactionnel.

IV.3.1. Activité catalytique

Les catalyseurs Mt-PW, Mt-PMo, Pd Mt-PW et Pd Mt-PMo, ont été testés dans les procédés HDC et POCH pour la dégradation du 4-CPhOH.

Le tableau IV.4 présente les caractéristiques texturales des catalyseurs utilisés.

Tableau IV.4: Les propriétés texturales de la Bentonite naturelle et les catalyseurs synthétisés et calcinés pendant 2h à 400 °C.

Catalyseur	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	d_p (Å)
Mt-PW	237	0.380	56
Mt-PMo	190	0.282	49
Pd Mt-PW	181	0.225	51
Pd Mt-PMo	137	0.20	54

Les performances catalytiques des matériaux (Mt-PW, Mt-PMo, Pd Mt-PW et Pd Mt-PMo) ont été évaluées sous les conditions suivantes: Les expériences d'hydrodéchloration (élimination du Chlore) ont été effectuées en mode discontinu dans des réacteurs fermés à double parois sous agitation continue et à pression atmosphérique. Les catalyseurs imprégnés par le Pd ont été soumis à une réduction avant la réaction.

La réduction a été effectuée dans un réacteur à lit fixe (verre Pyrex, 30 cm de longueur, 9 mm de diamètre interne) sous un flux d'Hydrogène (H_2) continu de 35 NmL/min à 90°C pendant deux (2) heures (voir montage expérimental figure IV.13). Après réduction, et dans le but de garantir un refroidissement efficace des catalyseurs, un flux d'Azote (N_2) de 35 NmL/min a été maintenu pendant trente (30) minutes. Après stabilisation de la température, la quantité du catalyseur réduit (0,2 g) a été ajoutée à 200 mL d'une solution aqueuse de 4-CPhOH de concentration initiale égale à 100 mg/L) avec une agitation pendant quinze (15) minutes. Ensuite, un flux d'Hydrogène de 50 NmL/min est injecté en continu dans le réacteur. Des échantillons ont été prélevés à des intervalles de temps différents : 15 min, 30 min, 1h, 2h, 3h et 4 heures. A noter que, ce dernier temps représente la durée nécessaire pour l'achèvement de l'opération de réduction. Le catalyseur est séparé de la solution par des filtres en PTFE dont la taille nominale des pores est de 0,45 μm . Il convient aussi de signaler que la vitesse d'agitation de 360 tours par minute était maintenue pendant toutes les expériences.



Figure IV.13 : Procédé de réduction des catalyseurs

Le catalyseur a été utilisé sous forme de poudre. La taille des particules est inférieure à 100 μm , de sorte que les limitations de diffusion internes sont peu probables. La fraction des particules inférieure à 100 μm a été séparée par tamisage et retenue pour des expériences HDC subséquentes. Dans le cas où les deux procédés (voir figure IV.14), (HDC et POCH) sont effectués simultanément, une quantité de 600 mg/L de Peroxyde d'Hydrogène (cette quantité correspond à deux fois la quantité stœchiométrique théorique de la minéralisation complète du 4-CPhOH) a été ajoutée au milieu réactionnel conjointement avec un flux d'Hydrogène (H_2) afin de pouvoir amorcer la réaction. Le protocole expérimental du procédé HDC était réalisé dans les conditions opératoires déjà citées auparavant.

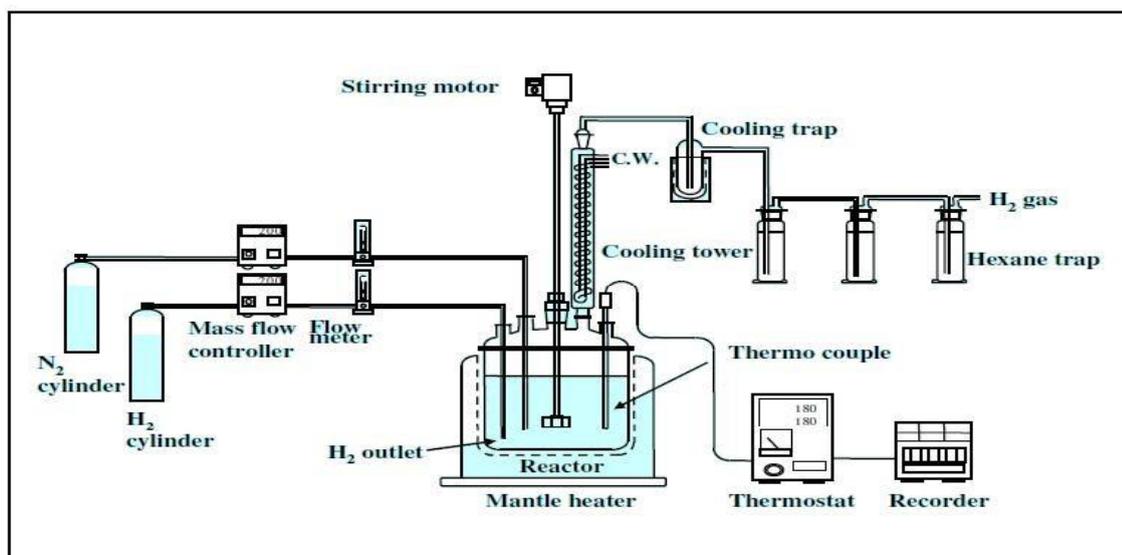


Figure IV.14: Schéma du montage du test catalytique du procédé HDC

La cinétique de décomposition du peroxyde d'hydrogène a été étudiée dans un réacteur fermé de 1L, rempli de 100 mL d'une solution de concentration initiale en H_2O_2 égale à 600 mg/L à la pression atmosphérique et à une température de 25 °C. Le catalyseur a été ajouté graduellement jusqu'à l'obtention d'une concentration de 1g/L. Après réaction, l'échantillon est aussitôt filtré par des filtres en PTFE dont la taille nominale des pores est de 0,45 μ m, puis analysé par spectrophotomètre.

Le chlorophénol (4-CPhOH) et le phénol (PhOH) ont été analysés par Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance (HPLC : Varian Prostar équipé d'un détecteur DAD) en utilisant une colonne C18 en tant que phase stationnaire et un mélange d'Acétonitrile et d'eau (0.5: 0.5, v / v) comme phase mobile. Le Cyclohexanone et le Cyclohexanol ont été analysés par Chromatographie en Phase Gazeuse de marque GC/FID (GC 3900 Varian) en utilisant une colonne capillaire (CP-Wax 52 CB, Varian) de longueur 30 m et de diamètre intérieur de 0,25 mm et de l'Azote comme gaz vecteur. Le carbone organique total (COT) a été mesuré en utilisant un analyseur de COT de marque (Shimadzu, TOC VSCH).

La concentration en Peroxyde d'Hydrogène a été déterminée par titrage colorimétrique avec un spectrophotomètre UV 2100 Shimadzu, UV-vis spectrophotomètre à une longueur $\lambda = 410$ nm en utilisant la méthode d'oxysulfate de titane.

IV.3.2. Performance catalytique

Le HDC du 4-CPhOH a été d'abord étudiée en utilisant différents catalyseurs. La Figure IV.12 présente les résultats de la HDC du 4-CPhOH avec les catalyseurs testés (Mt-PW, Mt-PMo, Pd Mt-PW et Pd Mt-PMo).

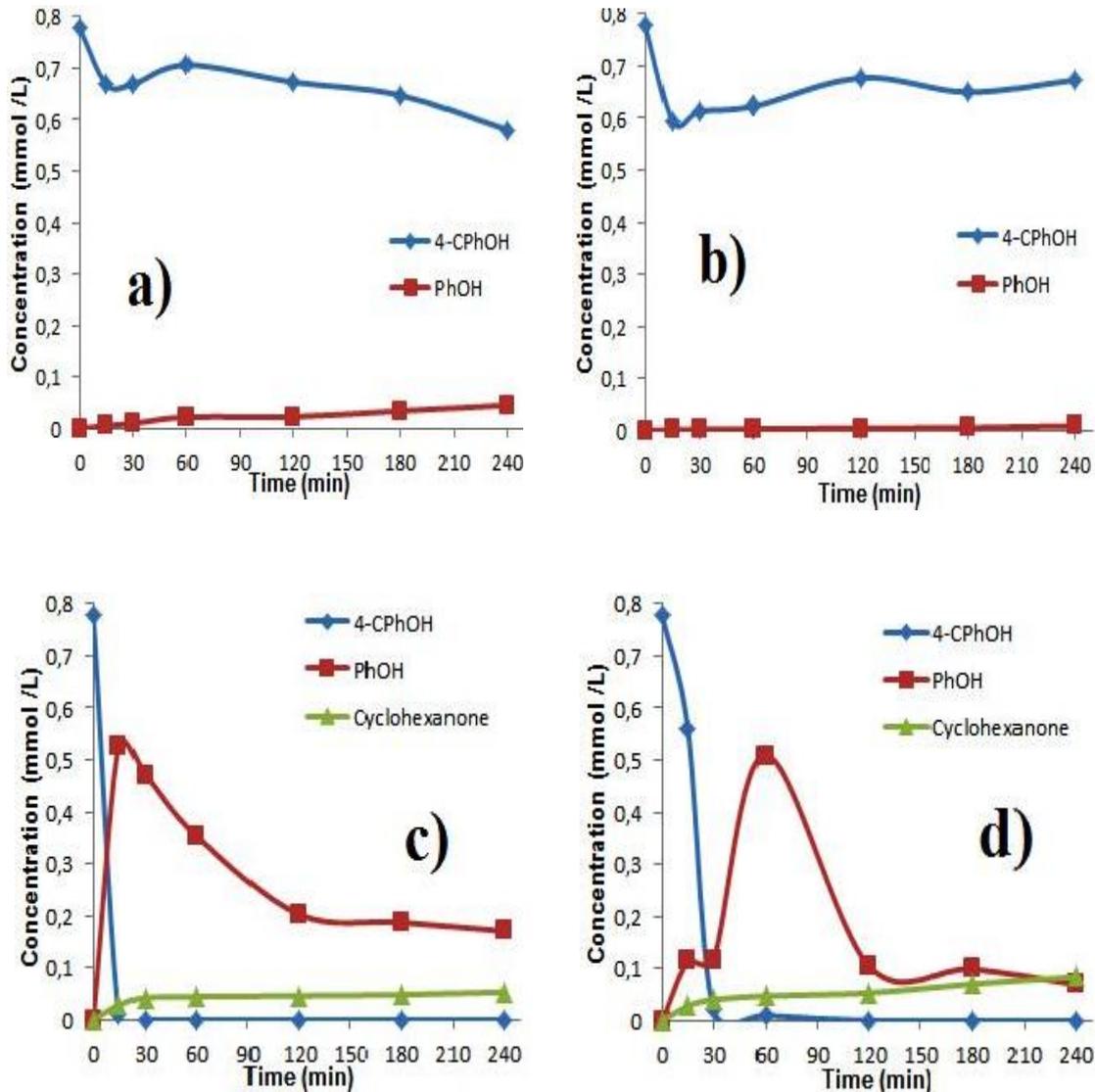


Figure IV.15: HDC du 4-CPhOH avec (a) : Mt-PW, (b) : Mt-PMo, (c) : Pd Mt-PW et (d) : Pd Mt-PMo ($[4\text{-CPhOH}]_0 = 100 \text{ mg/L}$; $[\text{catalyseur}]_0 = 1 \text{ g/L}$; $\text{pH}_0 = 6.5$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Lorsque la HDC du 4-CPhOH a été réalisée par la Montmorillonite pontée, il a été constaté que les Montmorillonites pontées par POM (Mt-PW et Mt-PMo) de départ ont donné une très faible activité. Ce faible rendement est dû à la faible quantité du phénol en tant que produit de dégradation en fin de la réaction (Figures IV.15. a et b). Par conséquent, la quantité disparue du 4-CPhOH est due principalement à l'adsorption de ce dernier sur la Montmorillonite pontée.

La concentration du 4-CPhOH a rapidement atteint zéro mmol/L avec l'introduction du Paladium dans les catalyseurs (Pd Mt-PW et Pd Mt-PMo). (Figures IV.15. c et d).

Un temps de réaction relativement court était enregistré dans le cas de la déchloration complète du 4-CPhOH par les catalyseurs suivants : 15 min pour le Pd Mt-PW et 30 min pour

le Pd Mt-PMo. De plus, l'argile pontée par POM obtenue à partir de W est plus actif que celle préparé avec le Mo.

Le Phénol et le cyclohexanone sont les produits finaux générés par la réaction dans le procédé HDC du 4-CPhOH. Ce résultat est confirmé par des travaux ultérieurs lorsque des catalyseurs Pd sont employés dans ce processus [37, 38, 40, 42]. En outre, la conversion du phénol en cyclohexanone était presque complète, temps de réaction (4h). Initialement plus rapide avec le catalyseur Pd Mt-PW, bien que la quantité finale du phénol dans le milieu réactionnel était plus faible dans le cas du catalyseur à base de Mo (Figure IV 15. d).

Le bilan massique de Carbone était trouvé entre 60% et 70%. Cependant, il n'est pas en adéquation avec l'équilibre massique décrit par la loi de conservation de masse (100%).

Pour cette raison, le réactif (4-CPhOH) ainsi que les principaux produits détectés, le phénol et le cyclohexanone, ont été soumis à des essais d'adsorption pendant quatre (04) heures avec les catalyseurs testés (Figure.IV.16 : a,b,c).

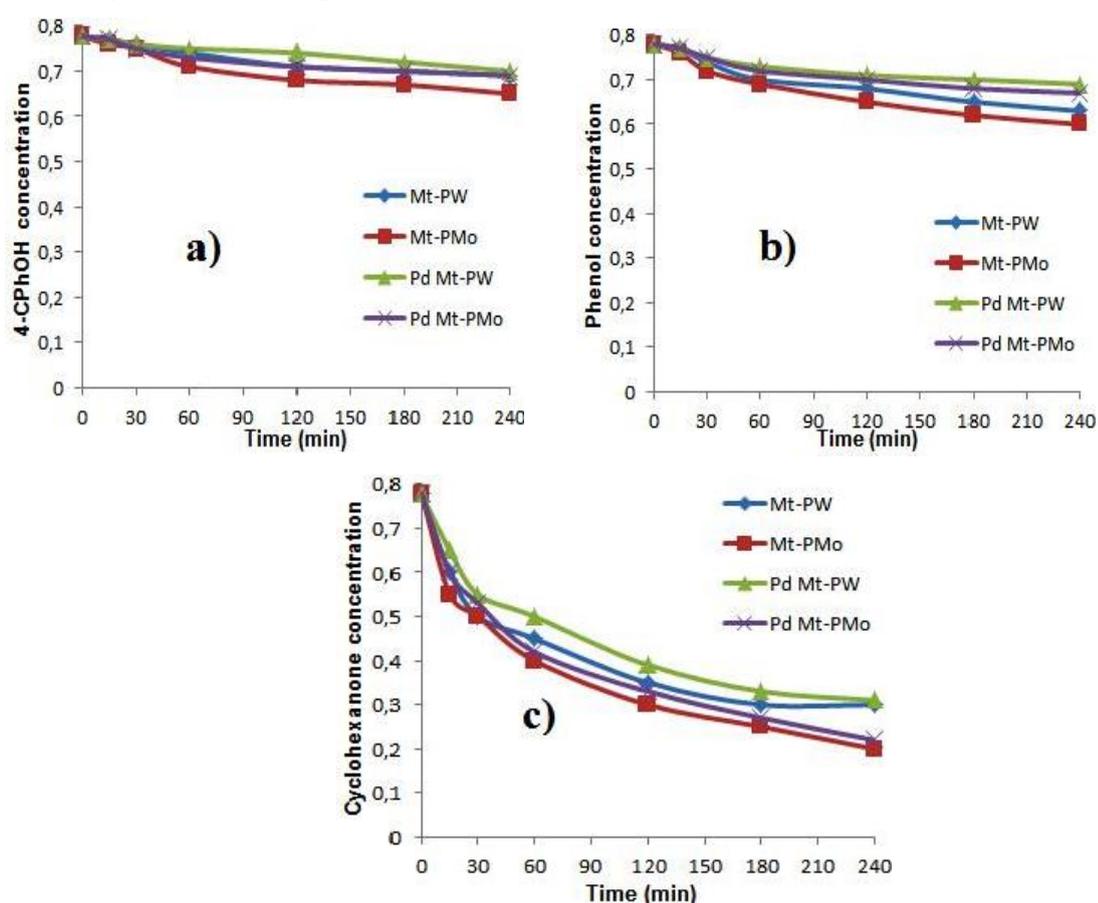


Figure. IV.16: Etudes de l'adsorption des composés cibles (a) 4-CPhOH, (b) le phénol et (c) cyclohexanone par les catalyseurs testés, ($[composé]_0 = 0.78 \text{ mmol/L}$; $pH_0 = 6,5$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Les rendements d'adsorption obtenus étaient d'environ 10 à 15% pour le 4-CPhOH, 15 à 20% pour le phénol, toutefois, il est très élevé pour le cyclohexanone, oscillant entre 60 et 70% (Figure. IV.16.c). De ce qui précède, le manque observé dans le bilan massique de carbone est dû à la grande quantité de cyclohexanone produite lors de ces réactions, sachant qu'il ne peut pas être quantifié dans les produits finaux de la réaction d'hydrogénation en raison de son adsorption par les catalyseurs ce qui confirme nos résultats.

L'analyse par ICP/MS des effluents finaux issus du procédé HDC a montré de métaux synonymes de la stabilité des catalyseurs employés dans ce procédé.

La Figure.IV.17 montre les résultats de la combinaison des procédés HDC et POCH en présence des mêmes catalyseurs précédemment utilisés dans le procédé HDC. Le pH initial de la solution est resté identique est maintenue égale à 6,5.

L'activité catalytique suit le classement suivant : Pd Mt-PMo > Pd Mt-PW > Mt-PMo > Mt-PW. On constate que les catalyseurs contenant du Mo sont plus actifs que les catalyseurs à base de W.

Dans le cas des catalyseurs contenant du Pd, la combinaison de HDC et de POCH nécessite une durée de deux (02) heures pour épuiser la quantité totale du 4-CPhOH, alors que, le processus HDC à lui seul a nécessité un temps de réaction plus court (15 à 30 min).

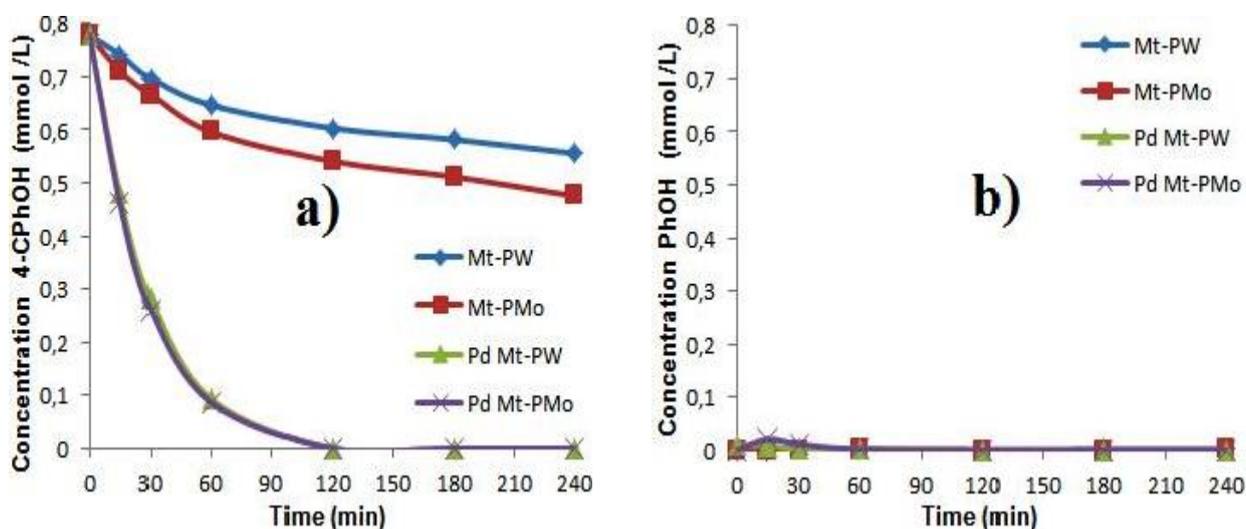


Figure.IV.17: Combinaison des procédés HDC et POCH en présence des catalyseurs (a) pour l'élimination du 4-CPhOH, b) concentration du phénol produite

Condition : $[4\text{-CPhOH}]_0 = 100 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 600 \text{ mg/L}$, $[\text{catalyseur}]_0 = 1 \text{ g/L}$, $\text{pH}_0 = 6,5$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

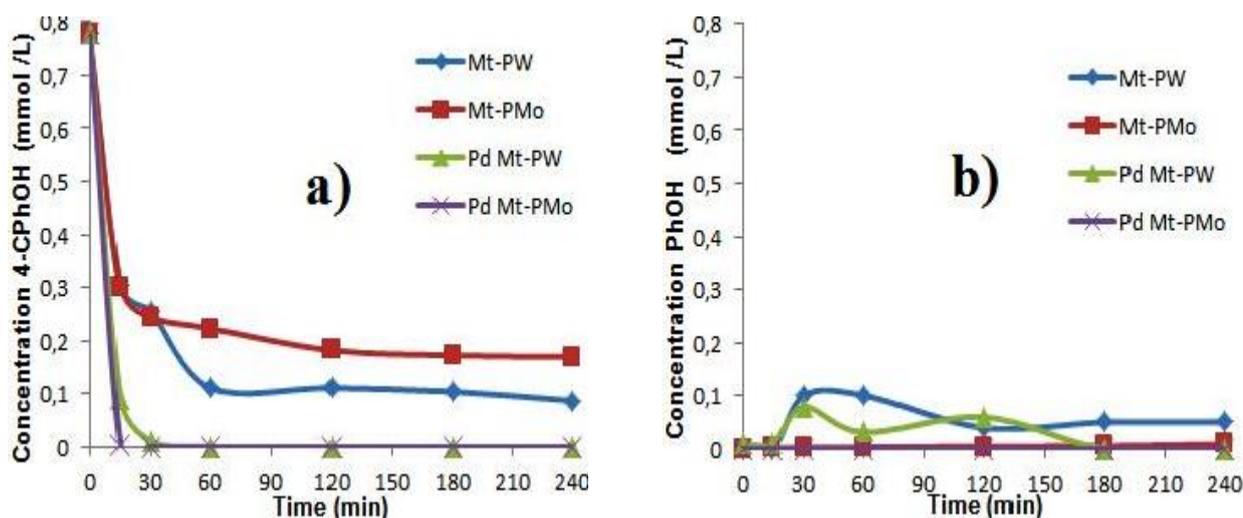


Figure.IV.18: Combinaison des procédés HDC et POCH en présence des catalyseurs (a) pour l'élimination du 4 CPhOH, b) concentration du phénol produite
 Condition : $[4\text{-CPhOH}]_0 = 100 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 600 \text{ mg/L}$ $[\text{catalyseur}]_0 = 1 \text{ g/L}$, $\text{pH}_0 = 4$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

En ajustant le pH du milieu réactionnel à 4 par addition de l'acide nitrique (HNO_3), les résultats changent d'une façon remarquable (Figure.IV.18). Il est bien connu que les procédés d'oxydation tel que le procédé de Fenton (impliquant le Fe^{+2} , Fe^{+3} et H_2O_2) sont favorisés à des valeurs de pH acide comprises entre 3 et 4 [45,46]. Dans ce cas de figures, les procédés d'oxydation trouvent leur point de force dans la combinaison du Fer présent dans la Mt utilisée comme support pour ces catalyseurs et du pouvoir d'oxydation habituel des matériaux POM, comme c'est déjà décrit dans la littérature [26].

Dans notre cas, le pH acide de la solution initiale a provoqué une augmentation notable de l'activité catalytique de ces matériaux, plus particulièrement dans le procédé de l'POCH.

Les catalyseurs Mt-POM (Mt-PMo, Mt-PW) sans imprégnation de Pd sont responsables de l'élimination très importante du 4-CPhOH par le procédé POCH atteignant un rendement de 70-80% (Figure IV.18). L'élimination complète du 4-CPhOH est obtenue en utilisant des catalyseurs Mt-POM imprégnés de Pd avec un temps de réaction très court (moins de 15 min). De même que l'élimination complète du phénol par le procédé POCH atteint presque les 100%.

IV.3.3. Étude de la minéralisation des polluants étudiés

La dégradation totale du 4-CPhOH et du PhOH n'est en aucun cas synonyme de l'élimination du problème de pollution. La transformation des molécules de départ par l'attaque des radicaux hydroxyles fait apparaître d'autres molécules nommées "intermédiaires réactionnels" (qui, dans certains cas, peuvent être des métabolites du polluant de départ). Ces intermédiaires sont souvent plus toxiques que la molécule mère. Pour cette raison, la poursuite de la minéralisation permet la destruction complète de la charge polluante en CO_2 , H_2O , dans la solution. Une minéralisation quasi-complète est aussi signe de détoxification. Le degré de la minéralisation du 4-CPhOH a été déterminé par l'analyse des valeurs de TOC pour les catalyseurs Pd Mt-POM (Figure IV.19).

L'efficacité d'élimination de la matière organique a été exprimée par la conversion de COT.

$$\text{Abatement (\%)} = (\text{TOC}_0 - \text{TOC}_t) / \text{TOC}_0.$$

Sachant que la valeur initiale TOC_0 de la solution de 4-CPhOH de concentration égale à 100 mg/L égale à 59,2 mg/L.

Dans la Figure. IV.19, il ressort que l'augmentation de la concentration en Peroxyde d'Hydrogène de 1 à 2 fois la quantité stœchiométrique améliore l'efficacité du procédé d'oxydation catalytique hétérogène en présence de peroxyde d'hydrogène. Après 240 minutes de traitement, l'abattement du COT a augmenté de 35 à 65 % respectivement pour les concentrations de 1 à 2 fois la quantité stœchiométrique [62]. En effet l'augmentation graduelle de la concentration en Peroxyde d'Hydrogène permet la production d'une quantité plus élevée en radicaux hydroxyles nécessaires à l'oxydation de la matière organique.

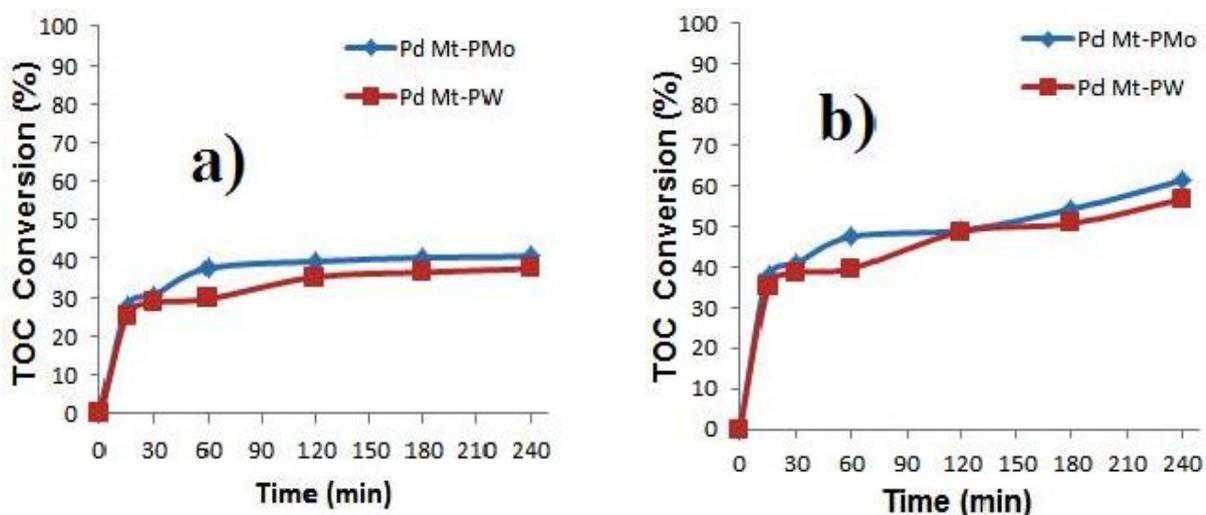


Figure IV.19: Effet du H_2O_2 sur la minéralisation du 4-CPhOH lors du traitement par le procédé combiné (HDC- POCH), (a): $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 300 \text{ mg/L}$, (b): $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 600 \text{ mg/L}$.

($[\text{4-CPhOH}]_0 = 100 \text{ mg/L}$; $\text{COT}_0 = 59.2 \text{ mg/L}$)

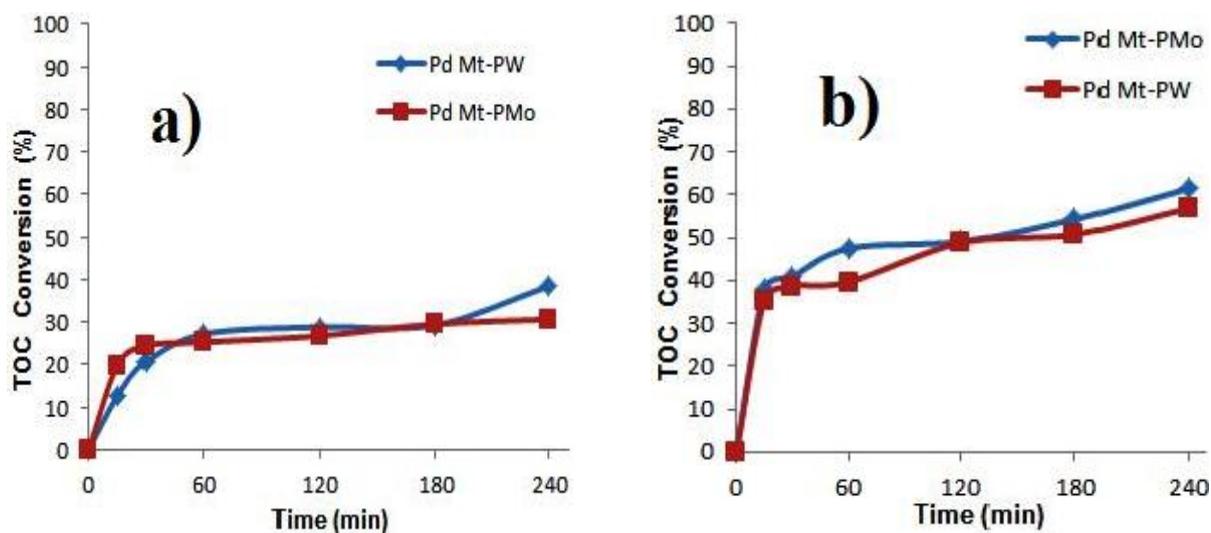


Figure IV.20: Conversion de TOC dans la combinaison du procédé (HDC-POCH) pour l'élimination du 4-CPhOH à (a) $\text{pH}_0 = 6,5$ et (b) $\text{pH}_0 = 4$ ($[\text{4-CPhOH}]_0 = 100 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 600 \text{ mg/L}$, $[\text{catalyseur}]_0 = 1 \text{ g/L}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

L'efficacité d'élimination de la molécule cible est traduite par l'allure d'évolution de la conversion de COT (en%) au cours de la réaction. En effet, pendant les 30 premières minutes de la réaction, on envisage une augmentation remarquable du pourcentage de conversion, puis un ralentissement de l'évolution durant le reste du temps.

Cependant, le pourcentage de conversion TOC le plus élevé possible, est obtenu quand on utilise un catalyseur comportant du Mo (Pd Mt-PMo) dans un milieu réactionnel a pH acide (Figure IV.20.b).

En termes de valeurs :

La conversion maximale de TOC obtenue en présence de Pd Mt-PW était de 31% pour un pH_0 de 6,5. Cette valeur a augmenté à 58 % une fois le pH était ajusté à 4 (Figure IV.20.a et b). En présence du Pd Mt-PMo, la conversion maximale de COT était de 40% à $\text{pH}_0 = 6.5$. Elle atteint 61% à $\text{pH}_0 = 4$ (Figure IV.20.a et b).

Par conséquent, les données représentées sur les (Figures IV.18 et 20) montrent que le catalyseur Pd Mt-PMo est non seulement le plus actif pour l'élimination du 4-CPhOH mais aussi le catalyseur le plus efficace pour l'élimination des TOC.

D'après les résultats présentés sur la Figure IV.20, la vitesse de minéralisation est rapide au début du traitement jusqu'à 60 min, puis elle commence à ralentir progressivement. En effet, au début du traitement, la molécule mère et ses dérivés aromatiques sont facilement oxydés par les radicaux hydroxyles conduisant à la formation des composés aliphatiques (acides carboxyliques) qui résistent à la minéralisation par ces mêmes radicaux.

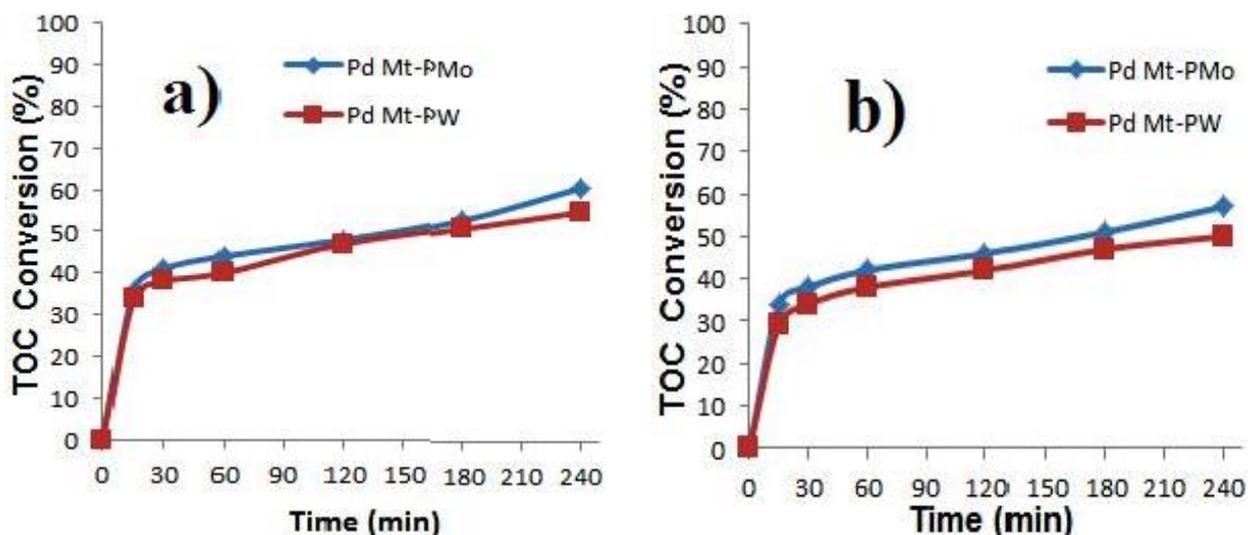


Figure IV.21: Effet du sel sur la minéralisation du 4-CPhOH lors du traitement par le procédé combiné (HDC-POCH), (a): Na₂SO₄, (b) NaCl. ([4-CPhOH]₀ = 100mg /L ; COT₀=59.2 mg /L; [Na₂SO₄] = 100 ppm, [NaCl] = 100 ppm) .

La Figure IV.21 montre la variation du COT en présence des sels Na₂SO₄ et NaCl. Les résultats obtenus mettent en évidence l'efficacité de l'POCH en présence de Na₂SO₄ qui reste importante, néanmoins, dans le cas du NaCl, on remarque une légère diminution du pourcentage de conversion TOC.

IV.3.4. Identification et suivi des intermédiaires au cours de l'oxydation du 4-CPhOH et du PhOH

L'oxydation des molécules organiques conduit à la formation des intermédiaires réactionnels. Si la molécule de départ est une molécule aromatique, les premiers intermédiaires sont aromatiques, souvent des dérivés hydroxylés. Ces composés aromatiques/cycliques sont ensuite transformés en composés aliphatiques et en particulier des acides carboxyliques qui seront ensuite minéralisés. Dans cette partie, nous avons identifié les acides carboxyliques formés par comparaison des temps de rétention sur les chromatographes obtenus par analyse HPCL. La dégradation totale du 4-CPhOH et du PhOH ne signifie pas la disparition de toutes les espèces organiques dans la solution traitée par HDC et POCH. Dans cette partie, nous allons suivre la dégradation de ces molécules en essayant d'identifier et de quantifier les différents intermédiaires formés. La minéralisation est réalisée par le procédé combiné (HDC-POCH) en utilisant le catalyseur Pd Mt-PMo. L'évolution des acides carboxyliques identifiés lors de la minéralisation du 4-CPhOH et PhOH est représentée sur la Figure IV.22.

Tous les acides identifiés (Tableau IV.6), ont été analysés par chromatographie d'exclusion ionique en utilisant une colonne Supelcogel H, Supelco (9µm, 4.6× 25 cm) et ont été détectés à une longueur d'onde $\lambda = 220$ nm.

Tableau IV.5 : Acides carboxyliques détectés lors de la minéralisation du 4-CPhOH et Ph-OH par le procédé combiné (HDC-POCH)

Acides Carboxyliques	Structure chimique	Temps de rétention (min)	λ_{\max} (nm)
Acide oxalique	<chem>O=C(O)C(=O)O</chem>	9	220
Acide Malonique	<chem>O=C(O)C=CC(=O)O</chem>	12.6	220
Acide Formique	<chem>O=C(O)C</chem>	16.5	220
Acide acétique	<chem>CC(=O)O</chem>	21	220

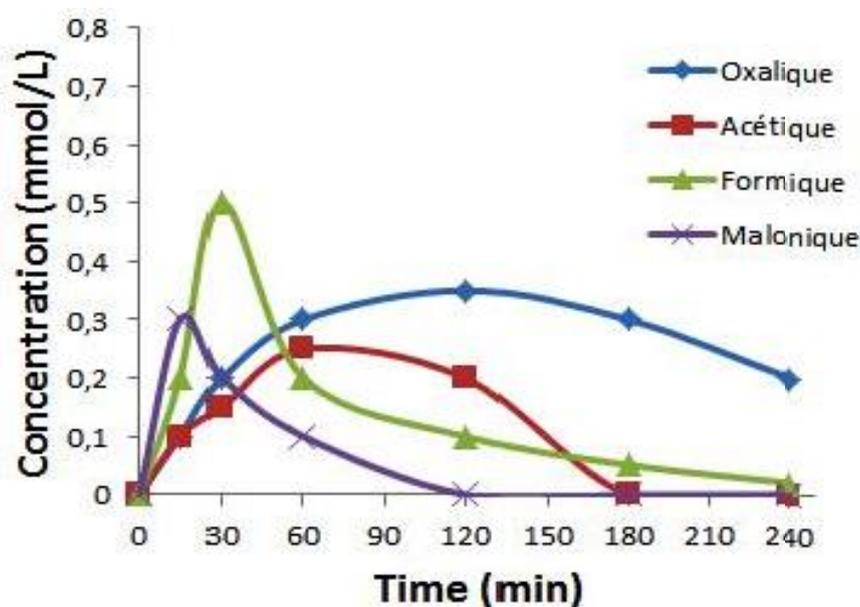


Figure IV.22: Evolution des concentrations des acides carboxyliques durant la destruction du 4-CPhOH par le procédé combiné (HDC-POCH).

En se basant sur les courbes de la Figure IV.22, on constate que les acides carboxyliques commencent à se former dès le début du POCH, ils atteignent leur concentration maximale entre 30 et 60 minutes. Au-delà de ce temps, les acides diminuent pour atteindre leurs faibles valeurs de concentration vers 4 h de minéralisation, sauf l'acide oxalique qui est un acide plus résistant à la dégradation par les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) sa concentration reste légèrement élevée. Le taux de minéralisation atteint des valeurs assez élevées pour les molécules ciblées. Le reste du COT résiduel, est une matière organique difficilement oxydable à l'instar de l'acide oxalique.

IV.3.5. Etude de la cinétique de décomposition de peroxyde d'hydrogène

La consommation de H_2O_2 est le coût principal dans le procédé POCH, afin de mieux comprendre l'effet de la concentration initiale en H_2O_2 sur les cinétiques d'oxydation, un suivi de la consommation du peroxyde d'hydrogène a été réalisé dans une solution de concentration initiale ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 17.64 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$). La cinétique de décomposition du H_2O_2 par les catalyseurs préparés (Mt-PW, Mt-PMo, Pd Mt-PW, Pd Mt-PMo) avec ou sans H_2 à $\text{pH}_0 = 6,5$ et à $\text{pH}_0 = 4$, est présentée sur les Figure IV.23 et 24 respectivement. Dans le cas des expériences où il n'y a pas d'introduction du gaz d'Hydrogène dans le milieu réactionnel (Figure IV.23), la concentration en H_2O_2 a diminué d'environ 20% pour les catalyseurs à base de W et 35% pour les catalyseurs à base de Mo, indiquant que ces matériaux sont responsables d'une partie de la décomposition du H_2O_2 , en étant encore moins élevé dans le cas des catalyseurs contenant du Pd.

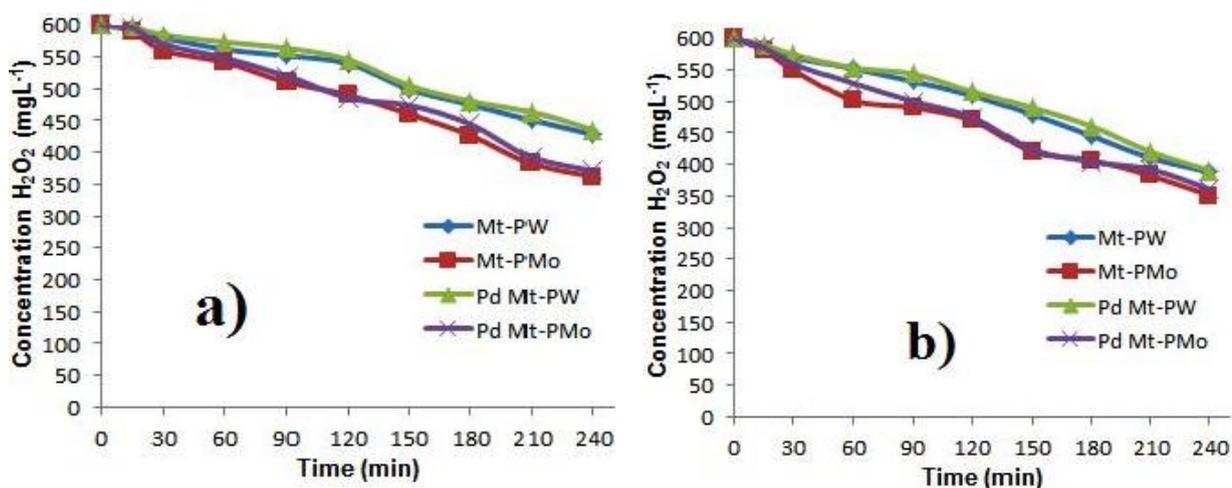


Figure IV.23: Décomposition du H_2O_2 avec les catalyseurs à base de POM (a) à $\text{pH} = 6,5$ et (b) à $\text{pH} = 4$ ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 600 \text{ mg/L}$; $[\text{catalyseur}]_0 = 1 \text{ g/L}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

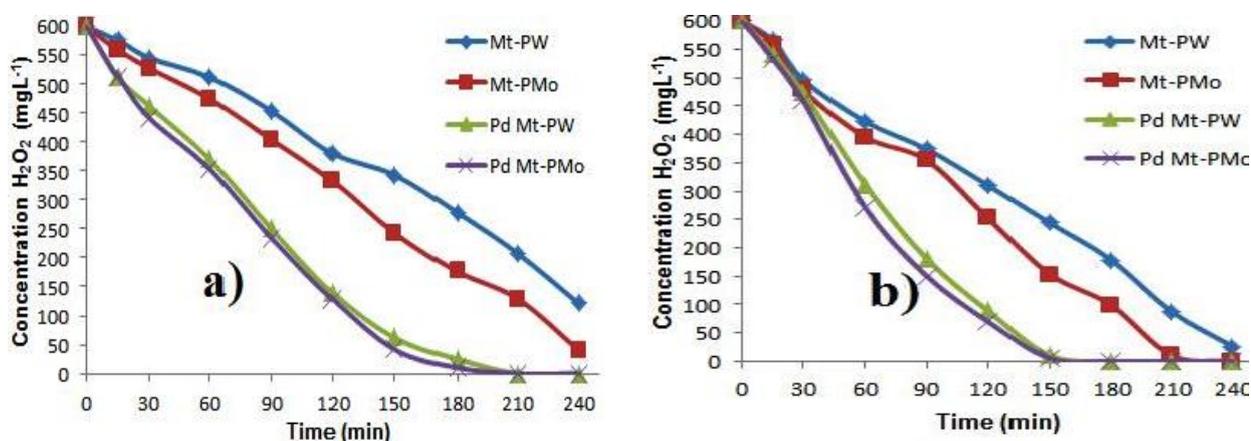


Figure IV.24: Décomposition du H_2O_2 avec les catalyseurs à base de POM (a) à $\text{pH} = 6,5$ en présence H_2 et (b) à $\text{pH} = 4$ en présence H_2 ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 600 \text{ mg/L}$; $[\text{catalyseur}]_0 = 1 \text{ g/L}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Cependant, la décomposition complète du H₂O₂ a été réalisée presque dans tous les cas où le H₂ était introduit dans le milieu réactionnel (Figures.IV.24), ce qui justifie l'utilisation de deux fois la quantité stœchiométrique de ce réactif étant donné que cette quantité est complètement éliminée durant le déroulement de la réaction.

Après 150 min, on obtiendra la décomposition totale du peroxyde d'hydrogène avec les catalyseurs imprégnés par Pd, indiquant que ce dernier est responsable d'une partie importante de la décomposition de H₂O₂ en présence d'hydrogène. Toutefois, pour le Mt-PMo, 240 min sont requises pour épuiser ce composé. Seul le catalyseur (Mt-PW) est moins actif car il n'a pas permis la décomposition complète de ce composé.

La stabilité et la réutilisabilité des catalyseurs sont des enjeux très importants pour les applications pratiques.

Les effluents provenant du procédé combiné (HDC et POCH) et en présence des 4 catalyseurs testés (Mt-PW, Mt-PMo, Pd Mt-PW, Pd Mt-PMo) en milieu acide (pH₀=4) ont été analysés par ICP-MS à la fin de chaque application catalytique; Les résultats d'analyses sont illustrés dans le tableau IV. 6.

Tableau IV. 6: Concentration des d'éléments (mg/L) dans le milieu réactionnel (lixiviats) à la fin de chaque essais catalytiques

Catalyseur	P (mg/L)	W (mg/L)	Mo (mg/L)	Pd (mg/L)
Mt-PW	0.4	0.5		
Mt-PMo	0.15		0.05	
PdMt-PW	0.2	0.1		0,3138
Pd Mt-Mo	0.1		0.04	0,0033

La concentration du Pd dans le lixiviat est négligeable, même dans le cas le plus favorable c'est à dire à pH₀ égale 4 et pour un temps de réaction nécessaire pour une minéralisation pratiquement complète du 4-CPhOH.

Les valeurs des concentrations du Pd sont 0,3138 et 0,0033 mg/L ont été quantifiées pour les catalyseurs Pd Mt-PW et le Pd Mt-PMo, respectivement, indiquant la stabilité élevée des catalyseurs testés, en particulier le catalyseur à base du Mo est qui avaient donné les meilleurs résultats catalytiques.

Conclusion

Les Montmorillonites pontées ont été utilisées comme catalyseurs dans le procédé HDC et la combinaison des procédés HDC et POCH, appliqué pour la destruction de 4-CPhOH dans une solution aqueuse.

Si l'on utilise le procédé HDC seul, la dégradation complète du 4-CPhOH était réalisée par l'utilisation de la Mt pontée et imprégnée (Pd Mt-POM), en donnant du phénol comme produit intermédiaire, suivie d'une hydrogénation supplémentaire de ce dernier en donnant le cyclohexanone comme produit final dans des conditions douces.

Ainsi, les catalyseurs Pd Mt-POM ont montré une application potentielle dans les procédé HDC et les combinaisons HDC-POCH pour la destruction du 4-CPhOH conduisant à leur élimination complète.

Références

- [1] J.G. Carriazo, R. Molina, S. Moreno, *Appl. Catal. A-Gen.* 2008, 334, 168–172.
- [2] A. Olaya, G. Blanco, S. Bernal, S. Moreno, R. Molina, *Appl. Catal. B-Environ.*, 2009, 9356–65.
- [3] J. Herney-Ramirez, M. A. Vicente, *Appl. Catal. B-Environ.*, 2010, 98, 10–284.
- [4] A.K. Shriwas, P.R. Gogate, *Sep. Purif. Technol.*, 2011, 79, 1–7.
- [5] M. Pera-Titus, V. Garci Molina, M.A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas, Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Appl. Catal. A* 47 (2004) 219–256.
- [6] N. Li, C. Descorme, M. Besson, Catalytic wet air oxidation of chlorophenols over supported ruthenium catalysts. *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 602–609.
- [7] Imtyaz Hussain , Yongqing Zhang , Shaobin Huang , Degradation of p-chloroaniline by persulfate activated with zero-valent iron, *Chemical Engineering Journal* 203 (2012) 269–276
- [8] D. Silva, C.M. Cortez, J. Cunha-Bastos, S.R.W. Louro, *Toxicol. Lett.*, 2004, 147, 53–61.
- [9] M.I. Badawy, Montaser Y. Ghaly, Tarek A. Gad-Allah. *Desalination.*, 2006, 194, 166–175.
- [10] S.J. Garcia, A.W. Abu-Qare, W.A. Meeker-O’Connell, A.J. Borton, M.B. Abou Donia , *J. Toxicol. Env. Health .*, 2003, 6, 185–210.
- [11] E. Evgenidou , I. Konstantinou, K. Fytianos , I. Poulios, T. Albanis, *Catal. Today.*, 124, 2007, 156–162.
- [12] W. Jan, K. Romana, K. Jana, K. Petr, *Enviro. Pollut.*, 2009, 15, 3308–3313.
- [13] Mababa. Diagne, Nihal. Oturan, Mehmet A. Oturan, *Chemosphere.*, 2007, 66, 841–848.
- [14] C. Li, Z. Wang, G. Zhan, *Colloid. Surface. B.*, 2011, 85, 40–49.
- [15] M. Pera-Titus, V.G. Molina, M.A. Baños, J. Giménez, *Appl. Catal. B-Environ.*, 2004, 47, 210–219.
- [16] G. Satishkumar, M.V. Landau, T. Buzaglo, L. Frimet, M. Ferentz, R. Vidruk, *Appl. Catal. B-Environ.*, 2013, 138, 276–284.
- [17] E. Evgenidou, I. Konstantinou, K. Fytianos, I. Poulios, *Water. Res.*, 2007, 41, 2015–2027.
- [18] S. Caudo, C. Genovese, S. Perathoner, G. Centi , *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2008, 107, 46–57.
- [19] M. A. De Leon, M. Sergio, *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, 2013, 110, 101–117.

- [20] M.J. Martinez-Ortiz, G. Fetter, J.M. Dominguez, J.A. Melo-Banda, R. Ramos-Gomez *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2003, 58, 73–80.
- [21] S.W. Baek, J.R. Kim, S.K. Ihm, *Catal. Today.*, 2004, 57, 593–95.
- [22] D.H. Bremner, R. Molina, F. Martinez, J.A. Melero, Y. Segura, *Appl. Catal. B-Environ.*, 2009, 90, 380–388.
- [23] H. Zhang, J. Zhang, C. Zhang, F. Liu, D.B. Zhang, *Ultrason. Sonochem.*, 2009, 16, 325–331.
- [24] N.B. Abderrazik, A. Azmani, C.R. Kiek, W.H. Song, K.E. O’Shea, *Catal. Today.*, 2005, 101, 369–373.
- [25] B. Neppolian, J.S. Park, H. Choi, *Ultrason. Sonochem.*, 2004, 11, 273–279.
- [26] N.R. Sanabria, M.A. Centeno, R. Molina, S. Moreno, *Appl. Catal. A-Gen.*, 2009, 356, 243–249.
- [27] P. Banković, A. Milutinović-Nikolić, Z. Mojović, *Appl. Clay. Sci.*, 2012, 58, 73–78.
- [28] M. Diagne, N. Oturan, M.A. Oturan, *Environ. Chem. Lett.*, 2009, 7, 261–265.
- [29] D. Kassinos, M. Constantinou, N. Varnava, A. Papadopoulo, S. Vlachos, *J. Adv. Oxid. Technol.*, 2008, 11, 246–253.
- [30] M. Diagne, N. Oturan, M.A. Oturan, *Environ. Chem. Lett.*, 2009, 7, 261–265.
- [31] Proposition 65, Office of Environmental Health Hazard, EPA, State of California, USA, 2005.
- [32] A.S. Mohammadi, G. Asgari, A. Ebrahimi, Z. Sharii, H.M. Attar, Catalytic hydrodechlorination of 4-chlorophenol in an aqueous solution with Pd/Ni catalyst and formic acid, *Int. J. Environ. Heal. Eng.*, 1 (2012) 7–11.
- [33] J.M. Li, X.G. Meng, C.W. Hu, J. Du, X.C. Zeng, Oxidation of 4-chlorophenol catalyzed by Cu(II) complexes under mild conditions: kinetics and mechanism, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 299 (2009) 102–107.
- [34] B. Yang, S.B. Deng, G. Yu, H. Zhang, J.H. Wu, Q.F. Zhuo, Bimetallic Pd/Al particles for highly efficient hydrodechlorination of 2-chlorobiphenyl in acidic aqueous Solution, *J. Hazard. Mater.* 189 (2011) 76–83.
- [35] L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodriguez, Hydrodechlorination of 4-chlorophenol in water with formic acid using a Pd-activated carbon catalyst, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 842–847.
- [36] G. Yuan, M.A. Keane, Liquid phase catalytic hydrodechlorination of chlorophenols at 273 K, *Catal. Commun.* 4 (2003) 195–201.

- [37] E. Diaz, A.F. Mohedano, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, Kinetics of the hydrodechlorination of 4-chlorophenol in water using Pd, Pt and Rh/Al₂O₃ catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 3840–3846.
- [38] E. Diaz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.J. Rodriguez, Kinetics of 4-chlorophenol hydrodechlorination with alumina and activated carbon supported Pd and Rh catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 3351–3358.
- [39] C.B. Molina, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, Pd–Al pillared clays as catalysts for the hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous phase. *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 214–223.
- [40] C.B. Molina, A.H. Pizarro, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, Enhanced Pd pillared clays by Rh inclusion for the catalytic hydrodechlorination of chlorophenols in water. *Water Sci. Technol.* 65(4) (2012) 653-660.
- [41] C.B. Molina, A.H. Pizarro, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, Aqueous-phase hydrodechlorination of chlorophenols with pillared clays-supported Pt, Pd and Rh catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* 148-149 (2014) 330-338.
- [42] N. Li, C. Descorme, M. Besson, Catalytic wet air oxidation of chlorophenols over supported ruthenium catalysts. *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 602–609.
- [43] M. Pera-Titus, V. Garci Molina, M.A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas, Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Appl. Catal. A* 47 (2004) 219–256.
- [44] Munoz, M., de Pedro, Z.M., Casas, J.A., Rodriguez, J.J. Improved wet peroxide oxidation strategies for the treatment of chlorophenols. *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 646-654.
- [45] Pliego, G., Zazo, J.A., Casas, J.A., Rodriguez, J.J. Case study of the application of Fenton process to highly polluted wastewater from power plant. *J. Hazard. Mater.* 252 (2013) 180-185.
- [46] M.A. Keane, A review of catalytic approaches to waste minimization: case study-liquid phase catalytic treatment of chlorophenols, *J. Chem. Biotech.* 80 (2005) 1211–1222.
- [47] K. Fajerwerg, H. Debellefontaine, Wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide using heterogeneous catalysis Fe-ZSM-5: a promising catalyst, *Appl. Catal. B: Environm.* 10 (1996) L229–L235.
- [48] Carriazo, J.G.; Guelou, E.; Barrault, J.; Tatibouet, J.M.; Moreno, S. (2003) Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al-Cu or Al-Fe modified clays. *Appl. Clay Sci.*, 22: 303–308.

- [49] C.B. Molina, J.A. Casas, J.A. Zazo, J.J. Rodriguez, A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation, *Chem. Eng. J.* 118 (2006) 29–35.
- [50] C.B. Molina, A.H. Pizarro, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, Hydrodechlorination of 4-chlorophenol in water using Rh–Al pillared clays. *Chem. Eng. J.* 160(2) (2010) 578–585.
- [51] M. Munoz, Z.M de Pedro, N. Menendez, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, A ferromagnetic γ -alumina-supported iron catalyst for CWPO. Application to chlorophenols. *Appl. Catal. B: Environ.* 136–137 (2013) 218–224.
- [52] J.A. Zazo, J. Bedia, C.M. Fierro, G. Pliego, J.A. Casas, J.J. Rodriguez Highly stable Fe on activated carbon catalysts for CWPO upon FeCl₃ activation of lignin from black liquors. *Catalysis Today* 187 (2012) 115–121.
- [53] J. Poerschmann, U. Trommler, T. Górecki, F.-D. Kopinke, Formation of chlorinated biphenyls, diphenyl ethers and benzofurans as a result of Fenton-driven oxidation of 2-chlorophenol, *Chemosphere*.75 (2009) 772–780
- [54] M. Munoz, Z.M. de Pedro, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, Assessment of the generation of chlorinated byproducts upon Fenton-like oxidation of chlorophenols at different conditions. *J. Hazard. Mater.* 190 (2011) 993–1000.
- [55] M. Munoz, Z. M. de Pedro, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, Combining efficiently catalytic hydrodechlorination and wet peroxide oxidation (HDC–CWPO) for the abatement of organochlorinated water pollutants. *Appl. Catal. B: Environ.* 150–151 (2014) 197–203.
- [56] M. Munoz, Z.M. de Pedro, J. A. Casas, J. J. Rodriguez. Chlorophenols breakdown by a sequential hydrodechlorination-oxidation treatment with a magnetic Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ catalyst *Water Res.*47 (2013) 3070–3080.
- [57] Yalfani, M. S. *et al.*, Direct generation of hydrogen peroxide from formic acid and O₂ using heterogeneous Pd/c-Al₂O₃ catalysts, *Chem Commun* (2008) 3885–3887.
- [58] R Liu, X Xia, X Niu, G Zhang, Y Lu, R Jiang, S He, 12-Phosphotungstic acid immobilized on activated-bentonite as an efficient heterogeneous catalyst for the hydroxyalkylation of phenol, *Appl Clay Sci* 105–106 (2015) 71–77.
- [59] C. Hill, Introduction: Polyoxometalates-Multicomponent molecular vehicles to probe fundamental issues and practical problems. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1–2.
- [60] L. Rožić, B. Grbić, N. Radić, S. Petrović, T. Novaković, Z. Nedić, Mesoporous 12-tungstophosphoric acid/activated bentonite catalysts for oxidation of 2-propanol, *Appl. Clay. Sci* 53 (2011) 151–156.

- [61] P. X. Lei, C. C. Chen, J. Yang, W. H. Ma, J. C. Zhao, Degradation of Dye Pollutants by Immobilized Polyoxometalate with H₂O₂ under Visible-Light Irradiation, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 8466-8474.
- [62] G.D. Yadav, synergism of clays and heteropoly acids as nano-catalysts for the development of green processes with potential industrial application, *Catal. Surv. Asia* 9 (2005) 117–137.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la dépollution des eaux riches en composés organiques toxiques. Il a pour but de valoriser la bentonite Algérienne, matière première abondante dans l'ouest de notre pays et riche en montmorillonite (65%). La teneur en fer de 3,1% montre son abondance dans les minéraux argileux. De même d'étudier et d'évaluer la performance des catalyseurs synthétisés pour l'oxydation catalytiques hétérogène des polluants organiques. Pour cette étude, le méthyl parathion et le 4-chlorophénol ont été choisis comme polluants modèles. Nous avons donc trois objectifs à atteindre. Premièrement, il s'agissait de traiter la bentonite afin d'obtenir la montmorillonite sodique Mt-Na. Le diffractogramme de la bentonite naturelle révèle principalement les pics caractéristiques de la montmorillonite. L'examen des spectres énumérés sur la Figure III.2, met en exergue la bonne purification de la bentonite dans la mesure où on peut aisément vérifier la disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines relatives aux impuretés, particulièrement celle de l'illite et du quartz. Une augmentation sensible de la concentration de l'oxyde de sodium, qui passe de 0,25% à 5% est enregistrée lors du traitement de la montmorillonite purifiée par le sel de chlorure de sodium. Cet accroissement est dû à l'échange ionique qui a lieu entre les ions de la montmorillonite et l'ion sodium issu du sel du chlorure de sodium, autrement dit une diminution de la teneur en oxydes de calcium et de magnésium en résultat du remplacement de leurs cations par ceux du sodium. Les résultats d'analyse minéralogique montre aussi, la diminution de la distance réticulaire, qui passe de 13 Å à 12 Å. Cette diminution est due au remplacement des cations du calcium, du magnésium et du potassium par ceux du sodium, ainsi la migration des cations du sodium de la solution vers l'espace interfoliaire de la montmorillonite est confirmée. La synthèse des différents catalyseurs polyhydroxométalate de type Keggin ($Al_xM_y(OH)_z$) et des polyoxométallate de type Keggin (PW_{12} , PMo_{12}) a été réalisée avec succès. Le pontage consistant à l'intercalation du complexe polymérique d'aluminium Al_xM_y dans l'espace interfoliaire de la Mt-Na. Ces matériaux une fois synthétisés ont été caractérisés par DRX après avoir subis une calcination de 500°C pendant deux heures dans un four à moufle. La diffraction des rayons X (DRX) a permis de caractériser les phases minéralogiques présentes dans les échantillons et de préciser autant que possible la nature des minéraux argileux. La composition chimique de l'ensemble des matériaux a été analysée par spectrométrie de fluorescence X à réflexion totale (TXFR). La montmorillonite de Mostaganem, une fois purifiée et séchée présente une distance réticulaire de 12 à 13 Å et qui se voit chuter à 9 Å lorsqu'elle est calcinée jusqu'à 500°C. Dans le cas de l'intercalation par les polycations, l'expansion des feuillets de la

montmorillonite est de l'ordre de 8\AA . Cette hauteur correspond approximativement à l'épaisseur du polycation de type aluminium. L'augmentation de la distance basale (de 9\AA à 18\AA) est engendrée par l'insertion des espèces polycations de Keggin dans les espaces interlamellaires lors du pontage de la montmorillonite. Les résultats de l'analyse chimique par TXRF des catalyseurs de la montmorillonite pontée à des polycations indiquent l'intercalation des polycations entre les feuillets de la montmorillonite et dont le rendement est de 100%. Une nette diminution de la concentration en oxyde de sodium dans la montmorillonite pontée par rapport à celle sodique est observée avec une valeur de 90%. Ceci démontre que dans toutes les matrices, le cation sodium est facilement échangeable avec les polycations métalliques. Rappelons que la texture d'un solide peut-être définie par la détermination des grandeurs spécifiques suivantes : surfaces spécifiques S_{BET} , volume poreux, taille des pores et la surface microporeuse (forme des pores). La connaissance de ces grandeurs est particulièrement importante en catalyse. L'activité catalytique dépend principalement de la surface disponible. La forme et la dimension des pores influent sur l'accessibilité à la surface des catalyseurs, la sélectivité de la réaction et la stabilité. Les isothermes d'adsorption enregistrées présentent des allures quasiment similaires pour tous les échantillons. De plus, elles sont considérées de type I selon la classification de l'IUPAC. L'isotherme de type I caractérise à la fois les solides microporeux et l'adsorption prédominante en monocouche. Les argiles pontées présentent une augmentation de l'adsorption de N_2 par rapport à l'argile naturelle. Ce comportement est vérifié pour tous les solides synthétisés, après intercalation à l'ion Keggin, où l'aire subit une forte augmentation et passe de $24\text{ m}^2/\text{g}$ (Bt) à $152\text{ m}^2/\text{g}$ (Mt-Fe.La/Al). L'augmentation de cette grandeur texturale est synonyme de la présence d'une microporosité importante. Les surfaces BET des solides varient dans l'ordre décroissant suivant :

Mt-Fe.La/Al > Mt-Ni.Ga/Al > Mt-Fe/Al > Mt-Fe.Cu/Al > Mt-Ni/Al > Mt-Cu/Al > Mt-Co/Al > Mt-Na > Bt.

Cette variation indique que, la surface spécifique de la Mt-Fe.La/Al ($152\text{ m}^2/\text{g}$) et de la Mt-Ni.Ga/Al ($146\text{ m}^2/\text{g}$) est supérieure à celles de tous les autres matériaux. Ceci est dû essentiellement au fait que les éléments La et Ga améliorent parfaitement la stabilité thermique et les propriétés texturales des catalyseurs. Les valeurs trouvées de la CEC de toutes les montmorillonites intercalées par les polycations métalliques sont très faibles par rapport à celle de la montmorillonite sodique Mt-Na. Ceci s'explique par le fait que les différents polycations, trop volumineux, sont très difficiles à déplacer par les cations NH_4^+ lors du traitement des montmorillonites par $(\text{Cl}_3\text{CO}(\text{NH}_3))_6$. L'adsorption irréversible par

échange cationique, des polycations métalliques est confirmée à travers les résultats de la CEC obtenus sur chaque matrice Mt- Al_xM_y .

La caractérisation des catalyseurs à base de montmorillonites pontées par polyoxométalate de type Keggin (PW12 et PMo12) par spectrométrie (TXRF) permet d'avoir la composition chimique élémentaire des Mt-POM préparés. L'efficacité du processus de modification chimique de tous les matériaux a été vérifiée du fait que tous les éléments ont été incorporés avec succès dans la Mt. Les matériaux Mt-POM synthétisés présentent une faible teneur en sodium ce qui prouve que les piliers Keggin POM ont été bien introduits entre les couches de Mt-Na par échange ionique. Les groupes fonctionnels des structures primaires de Mt-PW et Mt-PMo ont été mis en exergue après superposition de leurs spectres infrarouges indiquant la réussite du processus de pontage de POM dans la Mt après intercalation et calcination.

Les isothermes correspondant aux montmorillonites pontées par les piliers POM montrent une augmentation de l'adsorption par rapport à la bentonite naturelle. Les matériaux synthétisés par les deux protocoles de calcination présentent des allures similaires qui peuvent être considérées de type I. Une augmentation de la surface des bentonite naturelle a été observée. La surface spécifique après 4h de calcination a atteint pour la Mt-PW les $406 \text{ m}^2/\text{g}$ et pour la Mt-PMo les $382 \text{ m}^2/\text{g}$ et la Mt-PMo qui est de $190 \text{ m}^2/\text{g}$ et qui ont subi une calcination pendant 2h. Les surfaces BET des solides varient dans l'ordre décroissant suivant :

Mt-PW>Mt-PMo>Pt Mt-PW>Pd Mt-PW>Mt-Na. La surface spécifique et les valeurs de volume des pores diminuent après imprégnation de la phase active métallique (Pt, Pd) sur la Mt-POM avec 1%.

Les catalyseurs Mt- Fe/Al, Mt- Cu/Al, Mt- Fe.Cu/Al et Mt- Fe.La/Al ont été testés dans les procédés d'oxydation catalytiques hétérogène du méthyl parathion. Les tests catalytiques ont révélés que la Mt pontée par les polyoxocations Al.Fe, Al.Fe.Cu ou Al.Fe.La présente une forte activité d'oxydation du méthyl parathion. Il a été également montré que la dégradation totale du méthyl parathion a eu lieu pendant les 3 premières heures. La minéralisation complète du méthyl parathion est obtenue en utilisant le procédé d'oxydation catalytique hétérogène/ H_2O_2 , ce qui conduit à la formation du CO_2 , H_2O et les ions inorganiques (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^-) en tant que produits finaux. Ces résultats mettent en exergue l'activité élevée du procédé sono-procédé d'oxydation catalytique hétérogène dans la dégradation des solutions de méthyl parathion, par rapport au procédé d'oxydation catalytique hétérogène/ H_2O_2 ou la combinaison ultrason/ H_2O_2 dans les conditions de réaction similaires. De même, il faut souligner un effet synergétique clairement.

Les catalyseurs Mt-PW, Mt-PMo, Pd Mt-PW et Pd Mt-PMo ont été testés dans le procédé d'oxydation catalytique hétérogène du 4-CPhOH et dans le procédé de déchloration du même polluant. Si l'on utilise le procédé HDC seul, la dégradation complète du 4-CPhOH était réalisée par l'utilisation de la Mt pontée et imprégnée (Pd Mt-POM), en donnant du phénol comme produit intermédiaire, suivie d'une hydrogénation supplémentaire de ce dernier en donnant le cyclohexanone comme produit final dans des conditions douces. Ainsi, les Pd Mt-POM ont montré une application potentielle dans la combinaison HDC et POCH pour la destruction du 4-CPhOH conduisant à leur élimination complète.

Annexes



Cite this: *Catal. Sci. Technol.*, 2015, 5, 1052

Pillared clays as catalysts for methyl parathion removal by advanced oxidation processes

Salim Kouraichi,^{*a} Mohamed El-Hadi Samar,^a Mostefa Abbessi,^a Hassane Boudouh^b and Adel Balaska^c

A natural bentonite from Mostaganem in Algeria was modified by intercalation with polyoxocationic solutions (Al-Fe, Al-Co, Al-Cu, Al-Fe-Cu or Al-Fe-La). The modification of the bentonite occurred *via* pillaring by ionic exchange with these solutions. The addition of these solutions led to the formation of pillared clays with important catalytic properties in environmental impact reactions. The structural and textural properties of materials calcined at 500 °C were determined by several techniques: X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and N₂ adsorption–desorption analysis. The pillared clays were then used as a Fenton-type heterogeneous catalyst for the heterogeneous sono-Fenton process for the oxidation of methyl parathion in water. The catalytic tests revealed the activity of the introduced iron species and the promoter effect of lanthanide or copper on the catalytic activity of these species. The sono-Fenton method showed promising results for the degradation of methyl parathion when compared with the Fenton method. Therefore, the sono-Fenton method can be a viable alternative technology to the existing methods for treating methyl parathion in wastewater.

Received 14th March 2014,
Accepted 29th September 2014

DOI: 10.1039/c4cy00324a

www.rsc.org/catalysis

1. Introduction

Organophosphorus pesticides (OPs) are widely applied for plant and crop protection and frequently detected in surface water and ground water with concentrations at nanogram per liter to microgram per liter levels.^{1,2} The toxicity of OPs is due to the non-specific inhibition of the enzyme acetylcholinesterase (AChE) in the nervous system.^{3,4}

Methyl parathion (MP) (O,O-dimethyl-O-[[4-nitrophenyl]phosphorothioate) (see Fig. 1) is an organophosphorous pesticide (OP) introduced into the agricultural market in the early 1950s. This insecticide is widely used to control chewing and sucking insects in a wide range of crops including cereals, fruits, vines, vegetables, ornamentals, cotton and field crops.⁵

In addition, MP is classified as “extremely hazardous” by the World Health Organization,⁶ and it is frequently used as an agricultural insecticide on crops in Algeria.

MP is generally applied as a spray and can contaminate soil, water and ground water, and then can constitute a potential hazard for animals and human beings. It can lead to the degradation of some products such as methyl paraoxon,

which is more toxic than the initial product.⁷ The accepted concentration of MP in ground water is 0.1 µg L⁻¹ in the European Union.⁸

Because MPs are highly toxic and hardly biodegradable, different methods have been tested to remove them from water. Among the processes used for the removal of these pollutants, advanced oxidation processes (AOPs) that have been defined as those aqueous-phase oxidation processes based on the use of hydroxyl radical as an oxidant can be found.⁹ This group of methods has attracted increasing interest due to the fact that it avoids the use of costly reactors (as with other methods, such as wet air oxidation). One of the most promising AOPs is based on the use of Fenton's reagent.¹⁰ The Fenton process uses Fe²⁺ as the catalyst to generate hydroxyl radicals from hydrogen peroxide. The Fenton reaction can be written in its general form:¹¹

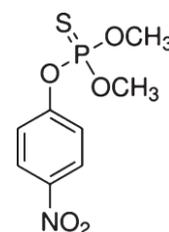


Fig. 1 Chemical structure of methyl parathion.

^a Environmental Engineering Laboratory, Department of Process Engineering, University Badji-Mokhtar of Annaba, Algeria.

E-mail: Algeria_catalyst@yahoo.com; Fax: +213 38 87 65 60;
Tel: +213 555 38 40 92

^b Laboratory of Surfaces, Interfaces and Thin Films, University of Saad-Dahlab of Blida, Algeria

^c Iron and Steel Applied Research Unit – (URASM-CSC), Annaba, Algeria

The main disadvantage of this process is the continuous loss of the catalyst in the effluent which furthermore has to be removed from it before discharge. Besides, this process requires acidification of the initial solution since the optimum operating pH is around 3, corresponding to the maximum concentration of the active Fe^{2+} species and to the lowest rate of H_2O_2 parasitic decomposition.¹²

The use of solid Fenton-type catalysts, using different Fe-bearing catalysts, offers a promising solution due to their easier recovery after the oxidation treatment. The low contamination of the effluents with metals could negatively influence a possible subsequent biological treatment step and a wider operative pH range. Heterogeneous catalysts for catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) most commonly consist of transition-metal oxides and noble metals as active phases supported on zeolites¹³ or activated carbon.¹⁴ Deactivation is often observed together with leaching of the catalytically active elements.

Clay-based catalysts pillared by Fe^{3+} hydroxo complexes or mixed Al–Cu or Al–Fe pillared clays have shown encouraging results for oxidizing organic compounds in aqueous media using hydrogen peroxide.^{15,16}

Pillared clays are a class of microporous materials with high surface area and acidic properties. The intercalation of the inorganic cationic clusters as pillars imparts thermal stability, generating new micropores and acidic sites in the clay materials.^{17,18} Recently, these materials have been increasingly used as catalysts for several important catalytic reactions.^{19,20}

Among the AOPs, strong efforts are being made to develop solid catalysts able to generate reactive radicals under ambient conditions of temperature and pressure, often being referred to as catalytic wet peroxide oxidation (CWPO). The Al/Fe-pillared clays constitute one of the most promising groups of structured materials that have successfully accomplished such a task.^{21,22} Pillaring of natural or synthetic clays consists of the intercalation of voluminous inorganic polycations driven by cationic exchange, wherein by far the system more studied has been the Keggin polycation $\text{K}_3\text{Al}_{13}^{7+}$.^{23,24}

Among the materials suitable for catalytic applications, laminar clays such as montmorillonite, which shows good physico-chemical properties, are useful for a great number of applications principally because of their sorption capacity and their acidic properties.²⁵

Montmorillonite can be pillared with different polyhydroxymetal cations. Upon calcination, the resulting materials contain metal oxide pillars that sustain the clay sheets, thereby exposing the internal surfaces of the clay layers.

Na-montmorillonite (Mt-Na) is one type of cationic clay²⁶ and can be modified to obtain materials for specific applications.²⁷ The cations of Mt-Na can be easily replaced by large polynuclear cations, which form stable metal oxide pillars during thermal treatment that permanently link the silicate layers.²⁸

The intercalation and pillaring processes produce a porous structure with particular surface sites, which determine the potential use of these solids in catalytic applications.

One of the most studied subjects related to pillared clays is their use as supports for catalytically active phases and the application of the resulting solids in several reactions, particularly in environmentally friendly reactions, as a Fenton-type heterogeneous catalyst.²⁹

The combination of the Fenton method with sonolysis, or sono-Fenton process, can be applied to increase the mineralization efficiency of organic compounds.³⁰

Interestingly, ultrasound irradiation favors the removal of reactive intermediates or by-products from the catalyst surface, thereby providing clean and reactive surfaces for subsequent reactions over heterogeneous catalytic systems.³¹

The advantage of using a heterogeneous system is the easy removal of catalysts by filtration. Moreover, ultrasonic irradiation generates benefits in heterogeneous systems by decreasing mass transfer limitations and fragmentation of the solid into small particles that provide a higher surface area,³² also accounting for the main advantages of the ultrasound system over other AOPs.^{33,34}

2. Experimental

2.1. Materials

The clay used in this work is bentonite extracted from Mostaganem, Algeria. It is a natural bentonite derived from the montmorillonite family.³⁵

In the frame of this work, the obtained samples of bentonite have the following total composition after drying: SiO_2 , 65.83 wt.%; Al₂O₃, 13.96 wt.%; Fe₂O₃, 10.17 wt.%; MgO, 0.39 wt.%; CaO, 5.28 wt.%; K₂O, 2.89 wt.%; Na₂O, 0.25 wt.%; TiO₂, 1.09 wt.%. Bentonite was purified by washing it several times with distilled water to eliminate surface impurities. The montmorillonite fraction was obtained by the sedimentation of 100 g of our bentonite in 10 L of water.

In order to separate the pure Mt particles (particle size fractions required: $<2 \mu\text{m}$) from associated minerals (quartz, calcite, *etc.*), the clay was purified by conventional sedimentation and collection of the $<2 \mu\text{m}$ fraction; the bentonite used was found to contain montmorillonite (65%) and other impurities (quartz, K-feldspars, plagioclases). The cation exchange capacity of the separated montmorillonite was determined by adsorption of a copper ethylenediamine complex. For the starting montmorillonite, the cation exchange capacity (CEC) is 83 meq per 100 g.

The sodium-containing montmorillonite (Mt-Na) used for the preparation of the pillared samples was synthesized by the treatment of montmorillonite with 1 M NaCl at a ratio of 1/100 (w/w) between solid and liquid phases at 80 °C for 2 h followed by centrifugation at 3000 rpm for 15 min.

2.2. Catalyst preparation

For pillaring the clay montmorillonite (Mt-Na), several clay samples were exchanged with an appropriate aqueous metal ion polyhydroxycationic solution of Al-Fe (20%), Al-Co (20%), Al-Cu (20%) Al-Fe (10%)-Cu (10%) or Al-Fe (10%)-La(10%).

2.2.1. Preparation of pillaring solutions. These solutions were prepared from a $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Al}^{3+}$ solution containing calculated quantities of Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , and La^{3+} to obtain molar ratios of 20%:

$$100 \times M/(\text{Al} + M) = 20; M (\text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{La}^{3+}); \text{ thus,}$$

each solution contains the following:

$$\text{Al-Fe (20\%): } 100 \times \text{Fe}/(\text{Al} + \text{Fe}) = 20;$$

$$\text{Al-Co (20\%): } 100 \times \text{Co}/(\text{Al} + \text{Co}) = 20;$$

$$\text{Al-Fe (10\%)-Cu (10\%): } 100 \times \text{Fe}/(\text{Al} + \text{Fe} + \text{Cu}) = 10, 100 \times \text{Cu}/(\text{Al} + \text{Fe} + \text{Cu}) = 10;$$

$$\text{Al-Fe (10\%)-La (10\%): } 100 \times \text{Fe}/(\text{Al} + \text{Fe} + \text{La}) = 10, 100 \times \text{La}/(\text{Al} + \text{Fe} + \text{La}) = 10.$$

Synthesis of the Al-Fe polyoxocation. The pillaring solution was prepared by adding $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ to AlCl_3 and FeCl_3 (0.2 mol L^{-1} , Al (80%) : Fe (20%)) solution dropwise with vigorous stirring to obtain a $\text{OH}/(\text{Al} + \text{Fe})$ ratio of 2.2. The hydrolysis was carried out by using an ultrasonic bath (35 kHz) for 45 min. Then, the pillaring solution was aged for 8 days at room temperature.

Synthesis of the Al-Co polyoxocation. The pillaring solution was prepared by adding $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ to AlCl_3 and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (0.2 mol L^{-1} , Al (80%) : Co (20%)) solution dropwise with vigorous stirring to obtain a $\text{OH}/(\text{Al} + \text{Co})$ ratio of 2.2. The hydrolysis was carried out by using an ultrasonic bath (35 kHz) for 45 min. Then, the pillaring solution was aged for 8 days at room temperature.

Synthesis of the Al-Cu polyoxocation. The pillaring solution was prepared by adding $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ to AlCl_3 and CuCl_2 (0.2 mol L^{-1} , Al (80%) : Cu (20%)) solution drop wise with vigorous stirring to obtain a $\text{OH}/(\text{Al} + \text{Cu})$ ratio of 2.2. The hydrolysis was carried out by using an ultrasonic bath (35 kHz) for 45 min. Then, the pillaring solution was aged for 8 days at room temperature.

Synthesis of the Al-Fe-Cu polyoxocation. The pillaring solution was prepared by adding $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ to AlCl_3 , FeCl_3 and CuCl_2 (0.2 mol L^{-1} , Al (80%) : Fe (10%) : Cu (10%)) solution dropwise with vigorous stirring to obtain a $\text{OH}/(\text{Al} + \text{Fe} + \text{Cu})$ ratio of 2.2. The hydrolysis was carried out by using an ultrasonic bath (35 kHz) for 45 min. Then, the pillaring solution was aged for 8 days at room temperature.

Synthesis of the Al-Fe-La polyoxocation. The pillaring solution was prepared by adding $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ to AlCl_3 , FeCl_3 and LaCl_3 (0.2 mol L^{-1} , Al (80%) : Fe (10%) : La (10%)) solution dropwise with vigorous stirring to obtain a $\text{OH}/(\text{Al} + \text{Fe} + \text{La})$ ratio of 2.2. The hydrolysis was carried out by using an ultrasonic bath (35 kHz) for 45 min. Then, the pillaring solution was aged for 8 days at room temperature.

2.2.2. Preparation of pillared montmorillonite clay catalysts. After the aging process, the final pillaring solution was used to intercalate the clay samples, 1% Mt-Na clay aqueous suspensions that had been previously hydrated for 24 h at 20°C and then dispersed by ultrasonic treatment for 30 min, by cationic exchange of the clay montmorillonite with the polyhydroxycations contained in the aqueous medium to obtain a ratio of 10 milliequivalents of total metal ions per gram of clay used.

The pillaring solution was added dropwise to the clay aqueous suspension (1% Mt-Na) under constant stirring at room temperature using the ultrasonic process for 45 min, always using a $(\text{M} + \text{Al})/\text{clay}$ ratio of 10 mmol g^{-1} . The suspensions were kept in contact with the solution at room temperature for 24 h, then separated by centrifugation and washed 5 times with distilled water. The intercalated solids were finally dried at 60°C and calcined at 500°C for 2 hours, using a heating ramp of $5^\circ \text{C min}^{-1}$.

The resulting catalyst product was referred to as Mt-Fe/Al, Mt-Co/Al, Mt-Cu/Al, Mt-Fe-Cu/Al, Mt-Fe-La/Al (the sub-index values indicate the metal percentage in the initial pillaring solution).

2.3. Catalyst characterization

The chemical composition of all materials was tested using PANalytical PW4025 X-ray fluorescence spectrometer (XRF) with a rhodium tube, a maximum power of 9 W and a maximum voltage of 30 kV. The current used for this analysis was 20 mA with a voltage of 13 kV.

The structure of the host (starting) clay and the pillared intercalated clays was studied by X-ray diffraction using a PANalytical X'pert PRO diffractometer using Cu K ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) radiation at 45 kV and 20 mA. XRD patterns were recorded with 0.0170° steps over the $5\text{--}90^\circ$ 2θ angular range with 91.7599 s counting time per step. These recordings allowed us to calculate the $d(001)$ spacing characteristic of the interlamellar spacing for a pillared clays.

The Fourier transform infrared (FTIR) spectrum of each sample was recorded between 400 cm^{-1} and 4000 cm^{-1} by the KBr drift technique using a Jasco FT/IR-4200 Fourier transform infrared spectrometer.

N_2 adsorption-desorption isotherms were measured at liquid nitrogen temperature with a gas sorption analyzer (Quantachrome NovaWin2 – Data Acquisition and Reduction for NOVA instruments). Before measurement, samples were outgassed at 300°C and a pressure less than 10^{-3} torr for at least 2 h. The specific surface area was calculated by the BET equation and the total pore volume was evaluated from the nitrogen uptake at a relative pressure of 0.985. The t -plot according to de Boer's method was used to calculate the micropore volume and the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method was used to evaluate the average pore diameter (APD) and the pore size.

2.4. Catalytic activity

2.4.1. Heterogeneous Fenton process. The catalytic activity experiments for catalytic wet peroxide oxidation of methyl parathion (MP) with different pillared clays were performed in a 200 mL thermostated Pyrex reactor.

The pesticide methyl parathion (MP) was of analytical grade (98% purity) from Riedel-de Haën (Germany), and it was used as received. Solutions of 50 mg L^{-1} were prepared with ultrapure water. The reaction temperature was regulated by circulation of the thermal fluid at 298 K using a Julabo MC-4 heating circulator.

The reactor contained 0.1 L of aqueous (MP) solution (50 mg L^{-1}). The pH was adjusted to 3.0 with concentrated H_2SO_4 . Then, 0.2 mL of hydrogen peroxide (30 wt.%) was added to initiate the reaction.

The pH was continuously controlled within the range of 3–3.2, which has been reported as the optimum for Fenton oxidation as well as for catalytic wet peroxide oxidation with pillared clay catalysts (Mt–Fe/Al, Mt–Co/Al, Mt–Cu/Al, Mt–Fe–Cu/Al, Mt–Fe–La/Al).^{16,28}

The catalyst in these samples was removed using a nylon filter of $0.2 \mu\text{m}$ pore size. The samples were periodically collected at specified intervals and the reaction was stopped immediately by adding 0.1 M sodium hydroxide. Analytical samples were stored in plastic bottles at 4°C .

2.4.2. Heterogeneous sono-Fenton process. Experimental conditions were identical to those of the Fenton process. The reactor was immersed into the ultrasonic bath (Elma, Transonic TH-I-10, Germany) where the ultrasonic wave frequency was 35 kHz.

The degradation studies on MP were investigated by the sono-Fenton method. The efficiency of this method was compared with the degradation efficiency of the Fenton method.

2.5. Chemical analysis

The samples collected at different times of reaction were filtered through $0.2 \mu\text{m}$ Millipore disks (Nylon) to remove catalyst particles before analysis. The progress in the degradation of methyl parathion was captured by a high-pressure liquid chromatography-diode array detector (HPLC-DAD), and analyses were performed with a Shimadzu HPLC system. The analytical column used was an HDO-C18 ($150 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$, $3 \mu\text{m}$). The flow rate was 0.5 ml min^{-1} and the injection volume was $20 \mu\text{l}$. The isocratic elution conditions were acetonitrile (15%)/water (85%). The wavelength for detection was 275 nm.

Absorption spectra (200–800 nm spectral range) of aqueous solutions of MP (1 mg L^{-1}) were recorded with a Shimadzu UV-2101 spectrophotometer (Fig. 2).

The formation of inorganic ions was detected using a Metrohm 850 Professional IC Ion Chromatograph equipped with a 850 Professional IC conductivity detector.

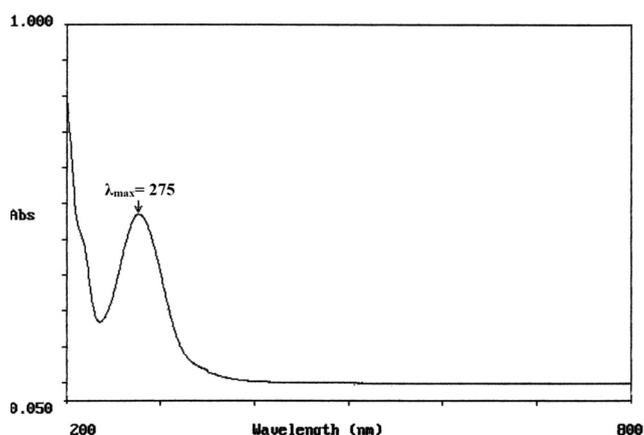


Fig. 2 UV-vis spectra of methyl parathion in acetonitrile aqueous solutions.

A Metrosep-A-Supp 16-250/4 column ($250 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$) and a $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ mobile phase at a flow rate of 0.8 ml min^{-1} were used for the analysis of the anions.

The intermediate products of the degradation of methyl parathion were extracted with dichloromethane ($3 \text{ mL} \times 3$). The combined organic fraction was dried over Na_2SO_4 and concentrated using a rotary evaporator. A GC/MS (VARIAN SATURN 2200) was used for the separation and the detection of the intermediate products. The GC was equipped with a HP-5 capillary column ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm i.d.}$) in helium carrier gas (1.5 mL min^{-1}) and with a splitless injection system. The GC oven temperature was set to hold 50°C for the initial 3 min, to increase from 50 to 170°C at a rate of $25^\circ\text{C min}^{-1}$ and to increase from 170 to 250°C at a rate of 4°C min^{-1} and to hold at 250°C for 4 min. The injector and interface temperatures were kept at 250°C . Mass spectra were obtained by the electron impact (EI) mode at 70 eV using the full scan mode.

3. Results and discussion

3.1. Catalyst characterization

The chemical composition of the bentonite, montmorillonite (Mt–Na) used and pillared montmorillonite (Mt–Fe/Al, Mt–Co/Al, Mt–Cu/Al, Mt–Fe–Cu/Al, Mt–Fe–La/Al) by XRF is shown in Table 1. The elemental chemical analysis shows the effective chemical modification of all of the solids and clearly the effective incorporation of Na, Fe, Co, Cu, La and Al into the modified montmorillonite.

A decrease in the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio compared to that in natural clay confirms the incorporation of the aluminum species. For synthetic samples, the lower contents of K, Ca and Na demonstrate that polyoxocation pillars have entered into the interlamellar zone of Mt–Na *via* ion exchange, which is further confirmed by the presence of iron, copper, cobalt and lanthanide in these pillared montmorillonite clays in all cases.

XRD is used to investigate the phase structures of the samples, and the XRD patterns of catalysts are shown in Fig. 3.

According to the X-ray diffraction patterns in Fig. 3, the following phases were identified in the investigated samples: montmorillonite, quartz, feldspar and calcite. As shown in Fig. 3a, the diffraction peaks at 5.8° , 8.8° , 12.8° , 19.8° , 20.9° , 26.8° , 31.9° , 36.6° , and 45.5° correspond to montmorillonite,³⁵ and the diffraction peaks at 21.88° , 29.18° , and 35.58° correspond to cristobalite, a small impurity.³⁶

We have noted that the shifting of the $d001$ reflection corresponding to a basal spacing of 12.55 \AA for $2\theta = 5.8^\circ$ for the initial bentonite to a basal spacing of 14.77 \AA for $2\theta = 5.8^\circ$ corresponds to Mt–Na. This result confirms the effective introduction of Na to the interlamellar spacing.

Fig. 3c shows the X-ray diffraction results for the catalysts synthesized with different pillaring solutions (Al–Fe, Al–Co, Al–Cu, Al–Fe–Cu or Al–Fe–La). Mt–Na shows a basal spacing ($d001$) of 14.77 \AA , where the corresponding signals for the other catalysts ($d001$ of 16.1 , 16.4 , 16.1 , 16.2 and 17.0 \AA) show a shift of basal spacing to higher values (smaller 2θ angles), confirming the successful pillaring.³⁷

Table 1 Chemical analysis of bentonite and the pillared montmorillonite clays

Composition (%)	Bt	Mt-Na	Mt-Fe/Al 10 mmol g ⁻¹	Mt-Cu/Al 10 mmol g ⁻¹	Mt-Co/Al 10 mmol g ⁻¹	Mt-Fe-Cu/Al 10 mmol g ⁻¹	Mt-Fe-La/Al 10 mmol g ⁻¹
Na ₂ O	0.25	5	0.23	0.24	0.26	0.20	0.25
MgO	0.39	0.65	0.01	0.05	0.08	0.01	0.01
Al ₂ O ₃	13.96	15.2	22	14.15	30	27	31
SiO ₂	65.83	70.10	25.77	31.26	28.74	25.8	25.75
K ₂ O	2.89	1.71	1.1	18.77	0.68	1.1	1
CaO	5.28	0.51	0.91	0.68	0.33	0.99	1.6
TiO ₂	1.09	0.84	0.51	0.48	0.2	0.56	0.55
Fe ₂ O ₃	10.17	6.36	50.2	6.56	6.92	24.2	32.3
CuO	0	0	0	30.4	0	19.7	0
Co ₃ O ₄	0	0	0	0	33.1	0	0
La	0	0	0	0	0	0	7.7
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4.71	4.61	1.73	1.03	0.9	0.9	0.9

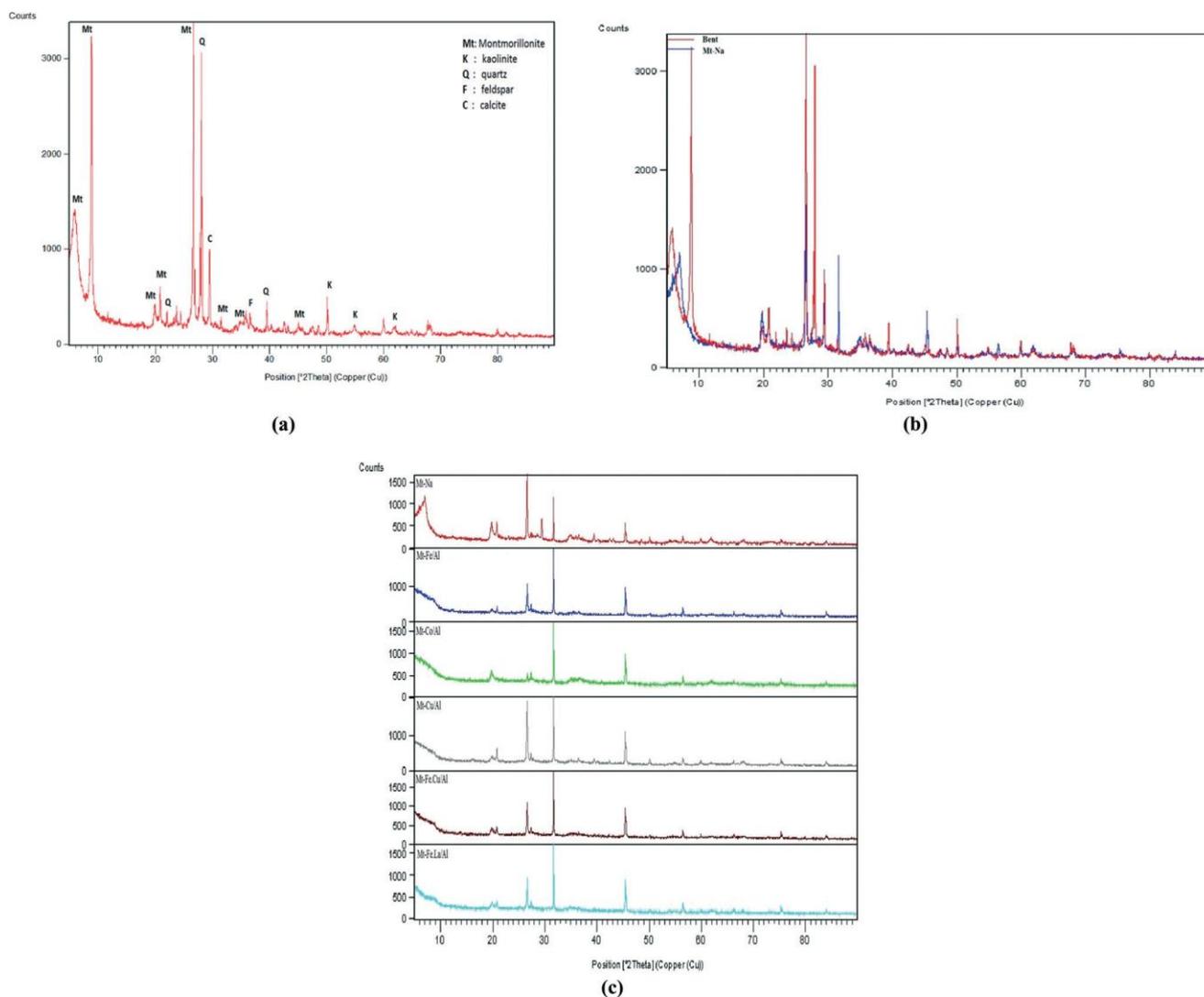


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of (a) bentonite, (b) bentonite and Mt-Na, and (c) Mt-Na and catalysts (Mt-Fe/Al, Mt-Co/Al, Mt-Cu/Al, Mt-Fe-Cu/Al, Mt-Fe-La/Al).

The polyoxocation structural peaks were not observed in any of the catalysts during XRD analysis, which clearly indicated that polyoxocation oxides were well dispersed throughout the support structure; on the other hand, the amount of the crystalline material was too small to be detected.³³

The FTIR spectrum shown in Fig. 4 reveals the presence of two absorption bands located at 3200–3800 cm⁻¹ and 1600–1700 cm⁻¹. The band situated in the range of 1600–1700 cm⁻¹ is attributed to the deformation of OH of the water adsorbed between lamellar sheets. The strong intense

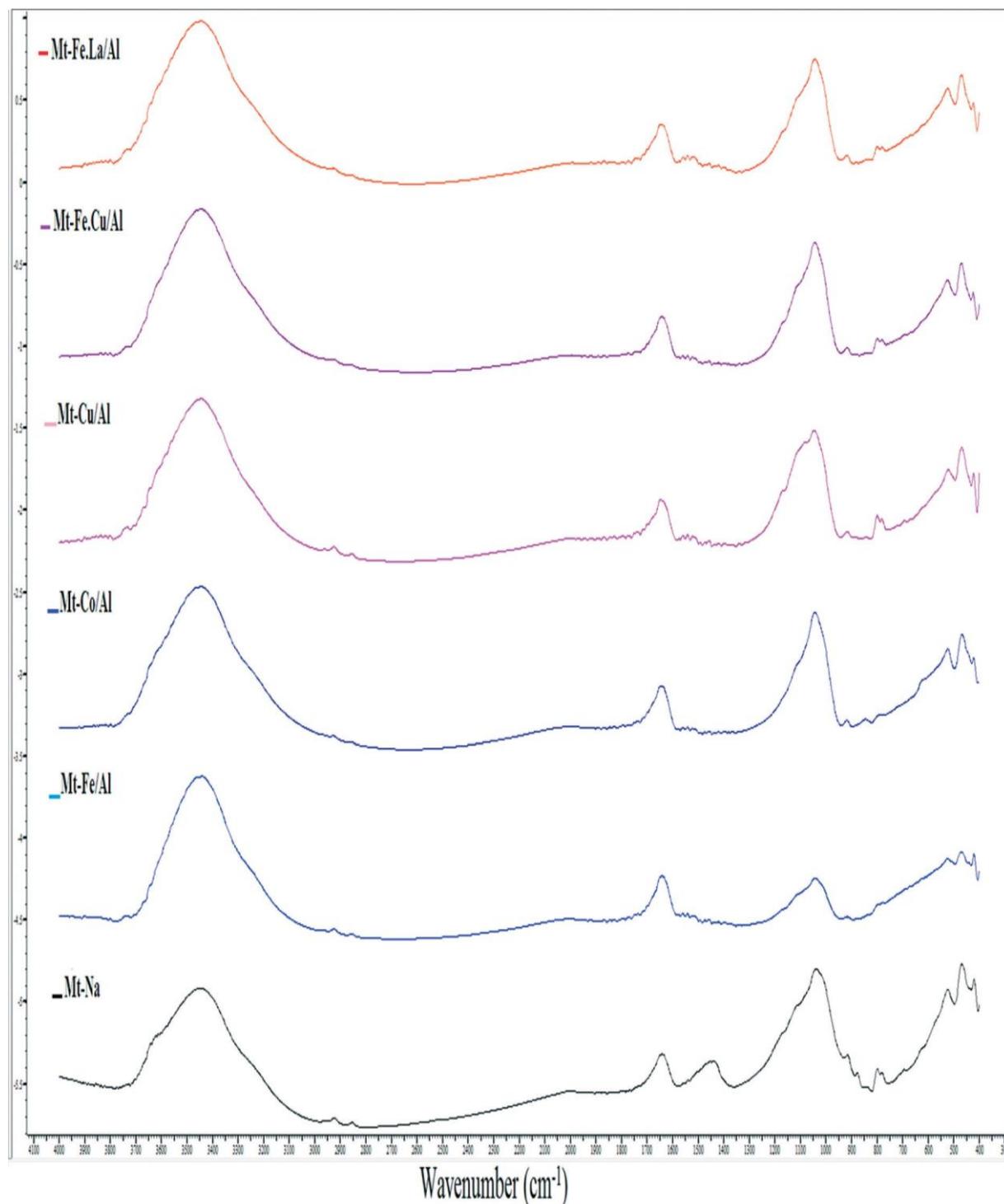


Fig. 4 FTIR spectra of Mt-Na and catalysts (Mt-Fe/Al, Mt-Co/Al, Mt-Cu/Al, Mt-Fe-Cu/Al, Mt-Fe-La/Al).

peaks at 3500 cm^{-1} correspond to the stretching modes of the hydroxyl bands Al-OH.³⁸ The Si-O stretching band in $900\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ centered at 1036 cm^{-1} is related to crystalline silica.³⁹ In the case of Mt-Na, the band is situated at $1115\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$, exactly at 1041 cm^{-1} .⁴⁰ The bands situated at 519 , 471 and 424 cm^{-1} are assigned to the deformation of Si-O-Al, Si-O-Mg and Si-O-Fe, respectively. The sharing

of hydroxyl (OH) bands between Fe and Al which are in octahedral positions can shift the vibration of the Al-OH band to low frequencies (approximately between 840 and 915 cm^{-1}). As shown in Table 2, the shift observed for the two peaks situated at 1041 cm^{-1} and 1093 cm^{-1} is related to the changes that occurred as soon as the polyoxocations were inserted.

Table 2 Positions and assignments of observed IR vibration bands for all samples

Sample	Stretching and deformation of Al–OH		Stretching and deformation of OH		Stretching of Si–OH	
Bent	3619	915	3393	1637	1092	1036
Mt-Na	3619	917	3445	1637	1093	1041
Mt-Fe	3619	920	3444	1635	1091	1050
Mt-Fe/Al	3619	916	3446	1635	1090	1050
Mt-Fe/Al	3619	916	3440	1640	1090	1041
Mt-Co/Al	3619	916	3442	1644	1090	1042
Mt-Cu/Al	3619	917	3442	1644	1091	1042
Mt-Fe-Cu/Al	3619	916	3444	1640	1090	1042
Mt-Fe-La/Al	3619	916	3444	1645	1091	1042

Sample	Stretching and deformation of Al–Mg–OH	Stretching of cristobalite Si–O	Deformation of FOOH	Coupled Al–O and Si–O	Deformation of M–O–Si M (Al, Mg, Fe)	
Bent	840	799	694	625	519–471–424	
Mt-Na	842	798	694	624	526–469–424	
Mt-Fe	838	798	695	623	522–473–430	
Mt-Fe/Al	839	798	693	627	525–471–424	
Mt-Fe/Al	840	798	695	625	522–466–418	
Mt-Co/Al	843	798	693	625	521–465–420	
Mt-Cu/Al	843	798	693	625	521–465–420	
Mt-Fe-Cu/Al	839	798	693	625	522–468–422	
Mt-Fe-La/Al	843	798	695	625	522–468–422	

Nitrogen adsorption–desorption isotherms recorded for the modified clay samples are presented in Fig. 5, which shows the adsorption isotherms of the natural bentonite and of the solids (Mt-Na, Mt-Fe/Al, Mt-Co/Al, Mt-Cu/Al, Mt-Fe-Cu/Al and Mt-Fe-La/Al), which represent all pillared clays obtained.

The pillared clays show an increase in adsorption compared with natural clay; this behaviour is general for all of the series of synthesized solids. The modified solids, including natural clay, show type I isotherms according to the IUPAC classification, which is a characteristic of microporous solids and of a predominant adsorption in a monolayer. In all cases, a type H3 hysteresis is observed, which is a characteristic of pores with a laminar shape.

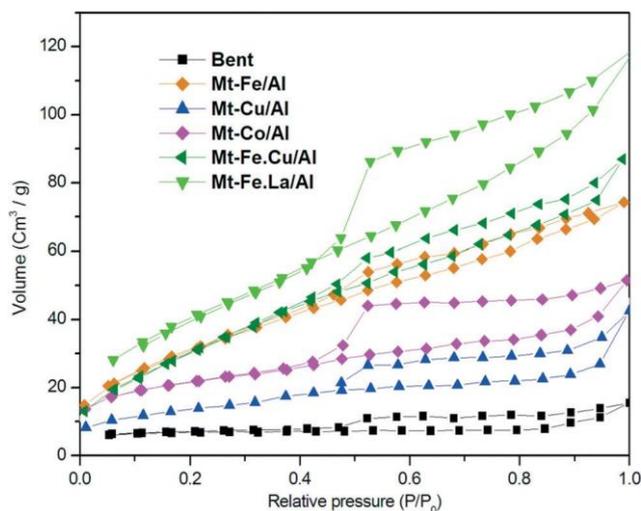


Fig. 5 Isotherms of adsorption–desorption of bentonite and the pillared montmorillonite clay.

The textural properties of the solids, summarized in Table 3, show the increase in the micropore areas and volumes of pillared clays compared to those of the natural clay as a result of micropore formation in all of the synthesized solids.

The S_{BET} values between 78 and 152 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ are much higher than that of the original clay (24 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), thus confirming that the pillaring process took place successfully in both size fractions. In fact, the inclusion of oxidic species (pillars) in the interlamellar space of the clay generates a micropore volume between the clay layers, which is responsible for the observed increase in the specific surface area.

3.2. Catalytic performance

In order to determine the best catalyst for the process, we have investigated the oxidation of 50 mg L^{-1} methyl parathion (MP) by 0.2 mL (600 mg L^{-1}) of hydrogen peroxide (30 wt.%), 0.5 g L^{-1} of the catalyst at pH 3, and a temperature of 25 °C. All of the results are presented by plotting the conversion of MP, X_{MP} , versus time.

Table 3 The textural characterization of bentonite and pillared montmorillonite clays^a

Catalysts	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	d_p (\AA)
Bentonite	24	0.02	20.67
Mt-Na	58	0.07	24.21
Mt-Fe/Al	117	0.1149	19.58
Mt-Co/Al	78	0.07979	18.08
Mt-Cu/Al	79	0.06578	16.12
Mt-Fe-Cu/Al	116	0.1345	15.96
Mt-Fe-La/Al	152	0.1859	15.95

^a S_{BET} : surface area, V_p : volume of the pore, d_p : average diameter of the pore.

Fig. 6 shows the main results of the catalytic activity for solids in the MP oxidation reaction. The starting natural clay presents a very low activity (MP conversion) due to the absence of active sites.

The solid Mt-Co/Al and Mt-Cu/Al, in which no iron species are introduced, also show catalytic activity which can be due to the effect of cobalt or copper in the Fenton process, as it can be related to the existence of iron species coming from the natural clay (as detected by XRF), which after the pillaring process becomes accessible to reactant molecules.

The synthesized solids (Mt-Fe/Al, Mt-Fe-Cu/Al and Mt-Fe-La/Al) are excellent catalysts with an almost total transformation of methyl parathion in less than 2 hours. It is clear that the introduction of iron species leads to obtaining more active solids, with Mt-Fe-La/Al being the most active solid.

On the other hand, the clay modified with Al-Fe-La polyoxocations is a very active (100% of methyl parathion conversion in the first 2 h of reaction) catalyst in the total oxidation of methyl parathion at 25 °C in atmospheric pressure.

In order to confirm the mineralization degree of MP in the heterogeneous Fenton process with the catalyst Mt-Fe-La/Al, the determination of the ion chromatogram is also carried out within 120 min at 30 min intervals. In the ion chromatogram shown in Fig. 7, there are three types of peaks which belong to N, S and P anions, respectively, resulting from the N, S and P atoms in the MP molecule. It shows that the N, S and P heteroatoms are mineralized into N, S and P anions (NO_3^- , SO_4^{2-} and PO_4^{3-}), respectively, in heterogeneous Fenton reaction. In addition, it can be found that the peaks of N, S and P anions become higher and higher along with the increase in oxidation reaction time, which indicates that more and more MP is degraded.

Three hours after the start of the degradation reaction, examination of the GC/MS spectra shown in Fig. 8 for the presence of MP revealed no signal of methyl parathion and of other organic compounds. The main products of methyl parathion (MP) oxidation by H_2O_2 were CO_2 and H_2O . The aromatic groups almost decomposed, which indicated the total decomposition of methyl parathion. The final products are CO_2 , H_2O and inorganic ions (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_2^- , and NO_3^-) as found in the previous study.^{41,42}

The comparison of the sono-Fenton and Fenton methods on the degradation of MP shows the influence of an ultrasonic wave on the Fenton process (sono-Fenton) for the degradation of MP and which was compared with the degradation efficiency of the Fenton method with respect to the decrease in the MP concentration. Both of the experiments were carried out simultaneously as described earlier.

Fig. 9 shows the results of experiments performed using ultrasound in the presence of hydrogen peroxide but without the catalyst (curve 1).

In the selected conditions, the degradation of MP in the sono-Fenton reaction (Fig. 9, curve 3) is much higher than that in the Fenton process (Fig. 9, curve 2).

A comparison between the ultrasonic runs carried out in the presence (Fig. 9, curve 3) and in the absence (Fig. 9, curve 1) of the heterogeneous catalyst reveals the benefits of the catalyst in the mineralization of MP.

The heterogeneous sono-Fenton process demonstrates a much higher efficiency (60%). Such increasing efficiency can be related to the promotion of mixing, mass transfer, and a better homogenization. Also, it induced a great amount of cavitation bubbles and the continuous cleaning of the catalyst surface using ultrasound, leading to a global increase in activity of the heterogeneous catalyst. Evidently, ultrasound is

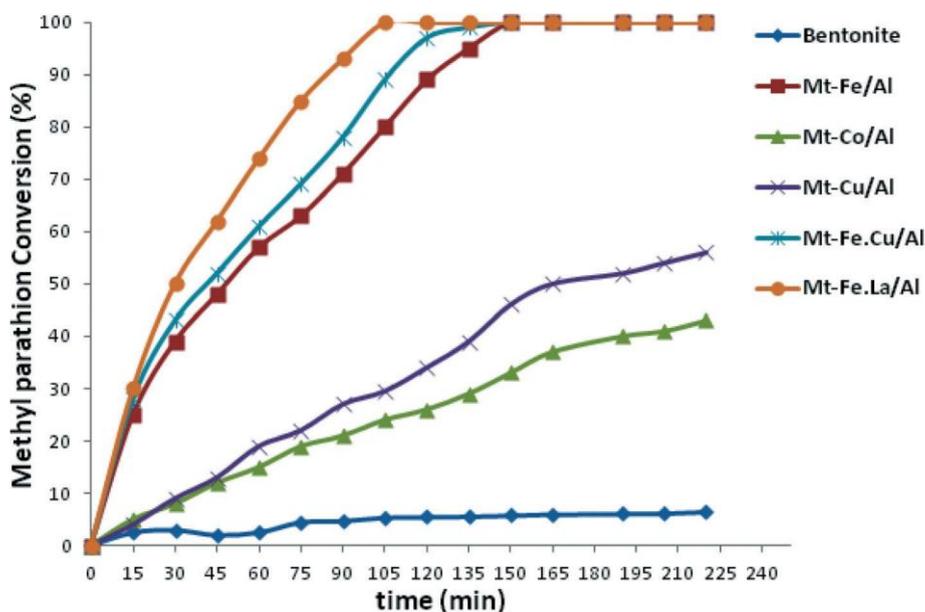


Fig. 6 Catalytic activity of the pillared montmorillonite clays in the heterogeneous Fenton MP oxidation reaction (MP = 50 mg L⁻¹; H₂O₂ = 600 mg L⁻¹; catalyst = 0.5 g L⁻¹; pH = 3; T = 25 °C).

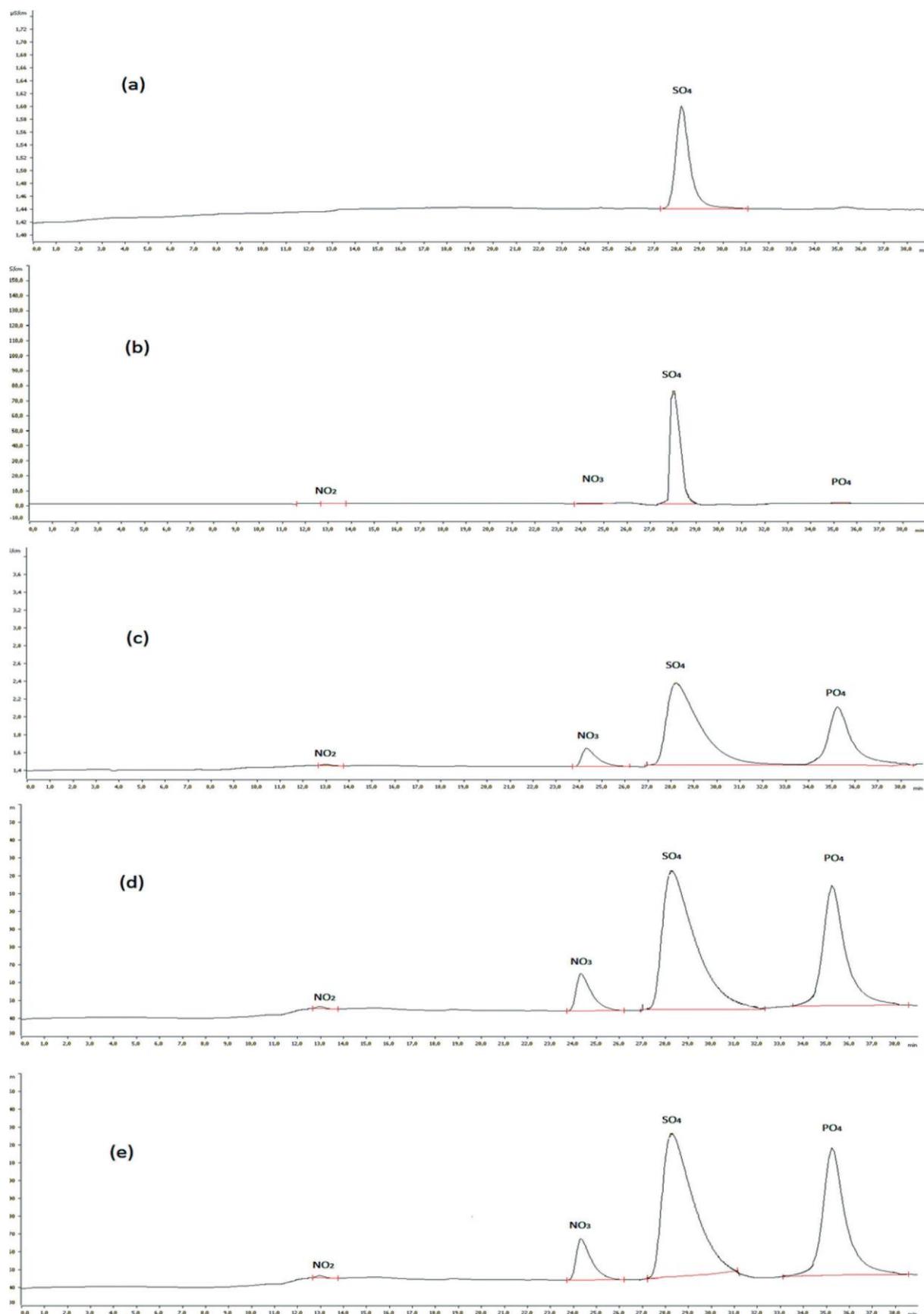


Fig. 7 Ion chromatograph of MP solution by heterogeneous Fenton oxidation at different times: 0 (a), 30 (b), 60 (c), 90 (d), (e) 120 min with the heterogeneous Fenton catalyst Mt-Fe-La/Al.

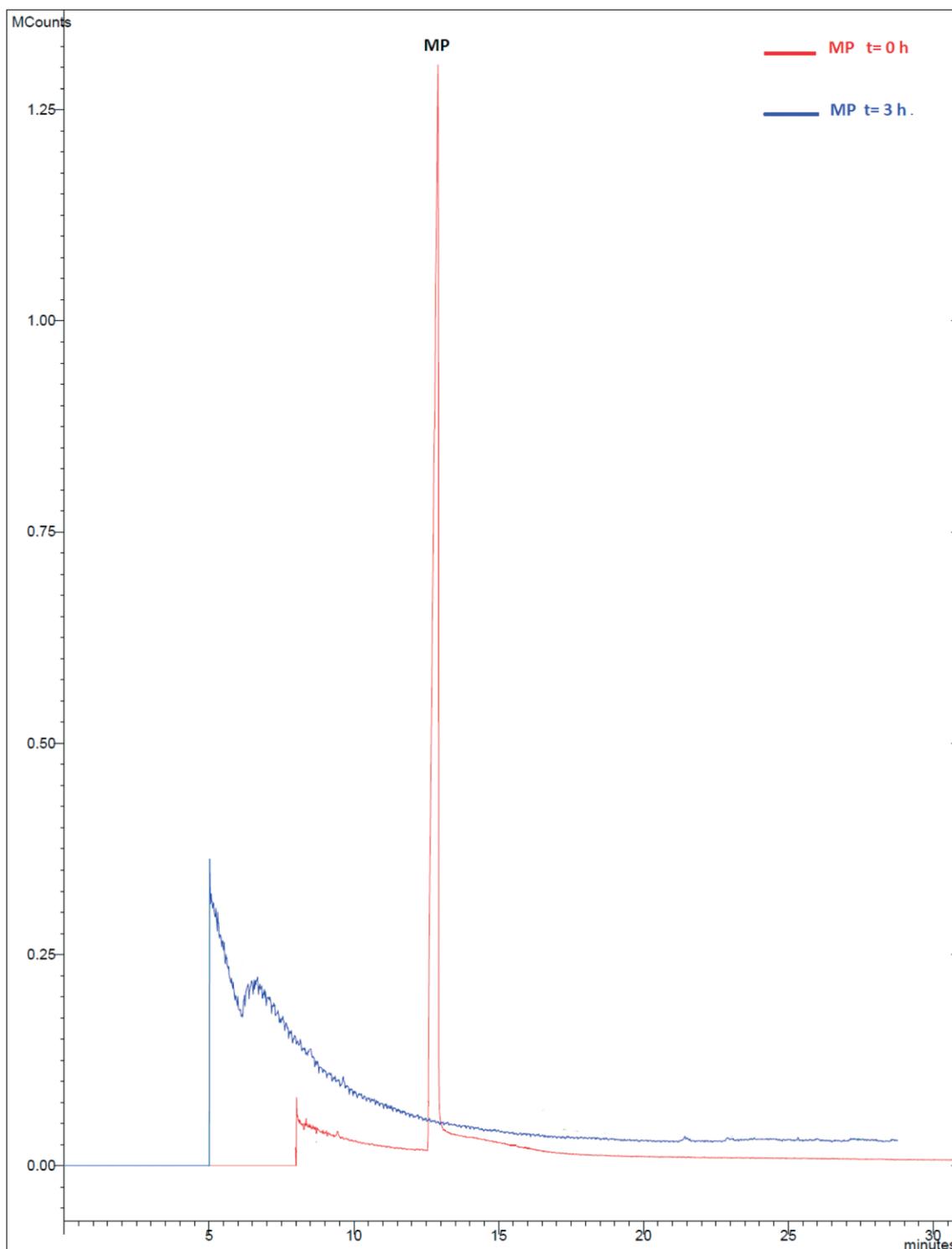


Fig. 8 GC-MS spectra for initial MP and MP treated by heterogeneous Fenton oxidation after 3 h with the catalyst Mt-Fe-La/Al.

also known for its ability to disperse agglomerated particles and generate hydroxyl radicals during sonication of the aqueous phase. These effects can also be considered as reasons for the high efficiency of the process.

Finally, the content of iron in the filtered solution after heterogeneous Fenton oxidation and sono-Fenton oxidation

of MP in all of the cases was measured by ICP-AES analysis using a Varian Vista AX spectrometer in order to determine the degree of leaching from the catalyst in the effluent.

The amount of iron dissolved in the solution was determined after all heterogeneous Fenton oxidation and sono-Fenton oxidation processes. Table 4 summarizes the leaching

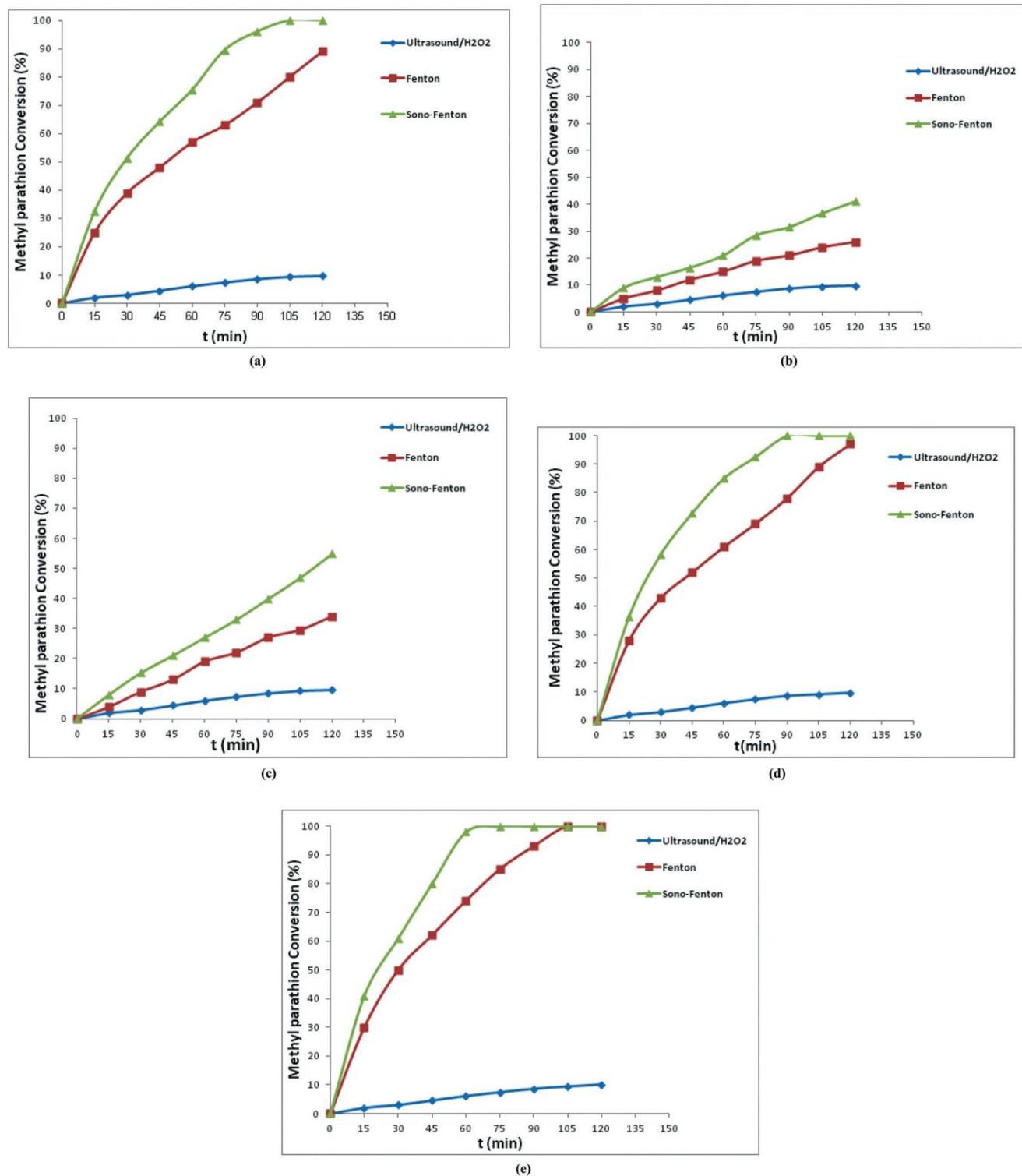


Fig. 9 Comparison of degradation efficiencies of MP by sono-Fenton and Fenton oxidation: (a) Mt-Fe/Al, (b) Mt-Co/Al, (c) Mt-Cu/Al, (d) Mt-Fe-Cu/Al, and (e) Mt-Fe-La/Al. (Conditions: MP = 50 mg L⁻¹, H₂O₂ = 600 mg L⁻¹, catalyst = 0.5 g L⁻¹, pH = 3 m, T = 25 °C).

levels of iron species (mg L⁻¹) in the reaction medium at the end of each catalytic test.

Leaching of Fe was negligible within the reaction time required for a practically complete MP conversion. As can be seen in Table 4, the concentration of iron species was not

higher than 5 mg L⁻¹ for any of the catalysts used after treatment. It has been demonstrated that Fenton oxidation and sono-Fenton oxidation of MP is mainly due to the heterogeneous role of the catalysts instead of homogeneous Fe dissolved species, and this is due to the thermal treatment

Table 4 The leaching level of iron species (mg L^{-1}) in the reaction medium at the end of each catalytic test

Catalysts	Heterogeneous sono-Fenton	Heterogeneous Fenton
Mt-Fe/Al	4.6	3.3
Mt-Co/Al	0.15	0.1
Mt-Cu/Al	0.2	0.1
Mt-Fe-Cu/Al	4.95	3.5
Mt-Fe-La/Al	4.5	4.1

which gives long-term stability to the catalyst because it minimizes iron leaching from the catalysts.

4. Conclusion

New heterogeneous Fenton catalysts have been prepared by using natural bentonite from Algeria. Montmorillonite clay was intercalated and pillared with Al-Fe, Al-Co, Al-Cu, Al-Fe-Cu or Al-Fe-La polyoxocationic solutions. The samples were prepared with the ultrasound process and calcined at $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. All samples were characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, and N_2 adsorption-desorption analysis.

The XRF and XRD patterns confirmed the effectiveness of the chemical modification of all samples and clearly the effective incorporation of polyhydroxymetal cations into the modified montmorillonite clays confirming successful pillaring. The FTIR spectra showed that these metal pillars are linked to Al-O in the alumina octahedral sheet and Si-O in the silica tetrahedral plates.

Nitrogen adsorption-desorption analysis confirmed that the pillaring process with polyoxocations changes the textural properties of the solids and shows the increase in the micropore areas, specific surface area and micropore volume compared to those of the natural clay, confirming that the pillaring process took place successfully in both size fractions. In fact, the inclusion of oxidic species (pillars) in the interlamellar space of the clay generates a micropore volume between the clay layers, which is responsible for the observed increase in the specific surface area.

The catalytic tests revealed that pillaring clay modified with Al-Fe, Al-Fe-Cu or Al-Fe-La polyoxocations shows high activity in the oxidation of methyl parathion. It has also been shown that the total degradation of methyl parathion takes place during the first 3 hours. The complete mineralization of methyl parathion is achieved by using heterogeneous Fenton reaction, leading to the formation of CO_2 , H_2O and inorganic ions (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_2^- , and NO_3^-) as final products.

These results prove the high activity of the sono-Fenton system in the degradation of MP solutions in comparison to a Fenton process or an ultrasound (US)/hydrogen peroxide combination under similar reaction conditions. Likewise, a clear synergistic effect of the sono-Fenton (US/catalyst/ H_2O_2) system is revealed compared to the Fenton reaction (catalyst/ H_2O_2), as shown in the US experiments of the MP degradation rate.

References

- 1 D. Silva, C. M. Cortez, J. Cunha-Bastos and S. R. W. Louro, *Toxicol. Lett.*, 2004, **147**, 53–61.
- 2 M. I. Badawy, M. Y. Ghaly and T. A. Gad-Allah, *Desalination*, 2006, **194**, 166–175.
- 3 B. J. Sanghavi, G. Hirsch, S. P. Karna and A. K. Srivastava, *Anal. Chim. Acta*, 2012, **735**, 37–45.
- 4 A. K. Shriwas and P. R. Gogate, *Sep. Purif. Technol.*, 2011, **79**, 1–7.
- 5 S. J. Garcia, A. W. Abu-Qare, W. A. Meeker-O'Connell, A. J. Borton and M. B. Abou Donia, *J. Toxicol. Environ. Health, Part B*, 2003, **6**(2), 185–210.
- 6 E. Evgenidou, I. Konstantinou, K. Fytianos, I. Poullos and T. Albanis, *Catal. Today*, 2007, **124**, 156–162.
- 7 W. Jan, K. Romana, K. Jana and K. Petr, *Environ. Pollut.*, 2009, **15**, 3308–3313.
- 8 M. Diagne, N. Oturan and M. A. Oturan, *Chemosphere*, 2007, **66**, 841–848.
- 9 C. Li, Z. Wang and G. Zhan, *Colloids Surf., B*, 2011, **85**, 40–49.
- 10 M. Hartmann, S. Kullmanna and H. Kellerb, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 9002–9017.
- 11 M. E. Lindsey and M. A. Tarr, *Chemosphere*, 2000, **41**, 409–417.
- 12 E. Neyens and J. Bayeans, *J. Hazard. Mater.*, 2003, **98**, 33–50.
- 13 M. Pera-Titus, V. G. Molina, M. A. Baños and J. Giménez, *Appl. Catal., B*, 2004, **47**, 210–219.
- 14 G. Satishkumar, M. V. Landau, T. Buzaglo, L. Frimet, M. Ferentz and R. Vidruk, *Appl. Catal., B*, 2013, **138**, 276–284.
- 15 J. Herney-Ramirez and M. A. Vicente, *Appl. Catal., B*, 2010, **98**, 10–284.
- 16 N. R. Sanabria, M. A. Centeno, R. Molina and S. Moreno, *Appl. Catal., A*, 2009, **356**, 243–249.
- 17 E. Evgenidou, I. Konstantinou, K. Fytianos and I. Poullos, *Water Res.*, 2007, **41**, 2015–2027.
- 18 S. Caudo, C. Genovese, S. Perathoner and G. Centi, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, **107**, 46–57.
- 19 M. A. De Leon and M. Sergio, *React. Kinet., Mech. Catal.*, 2013, **110**, 101–117.
- 20 M. J. Martinez-Ortiz, G. Fetter, J. M. Dominguez, J. A. Melo-Banda and R. Ramos-Gomez, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, **58**, 73–80.
- 21 C. B. Molina, J. A. Casas, J. A. Zazo and J. J. Rodrigue, *Chem. Eng. J.*, 2006, **118**, 29–35.
- 22 J. G. Carriazo, R. Molina and S. Moreno, *Appl. Catal., A*, 2008, **334**, 168–172.
- 23 A. Olaya, G. Blanco, S. Bernal, S. Moreno and R. Molina, *Appl. Catal., B*, 2009, 9356–9365.
- 24 A. Aouad, T. Mandalia and F. Bergaya, *Appl. Clay Sci.*, 2005, **28**, 175–182.
- 25 S. W. Baek, J. R. Kim and S. K. Ihm, *Catal. Today*, 2004, **57**, 593–595.
- 26 P. Banković, A. Milutinović-Nikolić and Z. Mojović, *Appl. Clay Sci.*, 2012, **58**, 73–78.

- 27 C. B. Molina, L. Calvo, M. A. Gilarranz, J. A. Casas and J. J. Rodriguez, *J. Hazard. Mater.*, 2009, 172, 214–223.
- 28 L. A. Galeanoa, P. F. Bravo, C. D. Luna, M. Á. Vicente and A. Gil, *Appl. Catal., B*, 2012, 111, 527–535.
- 29 G. Mata, R. Trujillano, M. A. Vicente, C. Belver, S. A. Korili and A. Gil, *Appl. Catal., A*, 2007, 327, 1–13.
- 30 D. H. Bremner, R. Molina, F. Martinez, J. A. Melero and Y. Segura, *Appl. Catal., B*, 2009, 90, 380–388.
- 31 H. Zhang, J. Zhang, C. Zhang, F. Liu and D. B. Zhang, *Ultrason. Sonochem.*, 2009, 16, 325–331.
- 32 N. B. Abderrazik, A. Azmani, C. R. Kiek, W. H. Song and K. E. O'Shea, *Catal. Today*, 2005, 101, 369–373.
- 33 B. Neppolian, J. S. Park and H. Choi, *Ultrason. Sonochem.*, 2004, 11, 273–279.
- 34 M. H. Entezari, A. Heshmati and A. Sarafraz-Yazdi, *Ultrason. Sonochem.*, 2005, 12, 137–141.
- 35 S. Barama, C. Dupeyrat-Batiot, M. Capron, E. Bordes-Richard and O. Bakhti-Mohammed, *Catal. Today*, 2009, 141, 385–392.
- 36 M. Akcay, *Appl. Catal., A*, 2005, 294, 156–160.
- 37 P. Banković, A. Milutinović-Nikolić, Z. Mojović, N. Jović-Jovičić, M. Žunić, V. Dondur and D. Jovanović, *Appl. Clay Sci.*, 2012, 58, 73–78.
- 38 J. Manjanna, T. Kozaki and S. Sato, *Appl. Clay Sci.*, 2009, 43, 208–217.
- 39 P. Yuan, F. Annabi-Bergaya, Q. Tao, M. Fan, Z. Liu and J. Zhu, *J. Colloid Interface Sci.*, 2008, 324, 142–149.
- 40 S. Witkowski, Z. Sojka, K. Dyrek, J. Fijal and S. Okiewicz, *Clay Miner.*, 2000, 35, 345–355.
- 41 D. Kassinos, M. Constantinou, N. Varnava, A. Papadopoulo and S. Vlachos, *J. Adv. Oxid. Technol.*, 2008, 11, 246–253.
- 42 M. Diagne, N. Oturan and M. A. Oturan, *Environ. Chem. Lett.*, 2009, 7, 261–265.