



HAL
open science

Nouvelles stratégies d'insertion de particules d'oxyde de fer dans des mésostructures organisées, caractérisation et activité catalytique

Alexandre Charmot

► **To cite this version:**

Alexandre Charmot. Nouvelles stratégies d'insertion de particules d'oxyde de fer dans des mésostructures organisées, caractérisation et activité catalytique. Catalyse. Université de Poitiers, 2006. Français. NNT: . tel-00169531

HAL Id: tel-00169531

<https://theses.hal.science/tel-00169531>

Submitted on 4 Sep 2007

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

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

THÈSE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(Diplôme National - arrêté du 07 août 2006)

ECOLE DOCTORALE INGENIERIE CHIMIQUE, BIOLOGIQUE ET GEOLOGIQUE

Spécialité : Chimie Appliquée

ECOLE SUPERIEURE D'INGENIEURS DE POITIERS

Présentée par :

Alexandre CHARMOT

Maître ès Sciences

Nouvelles stratégies d'insertion de particules d'oxyde de fer dans des mésostructures organisées, caractérisation et activité catalytique

Directeur de thèse : Joël BARRAULT

Co-directeurs de thèse : Zelimir GABELICA et Sabine VALANGE

Soutenance le 23 novembre 2006 devant la commission d'examen :

JURY

Rapporteurs : **J. C. BOLLINGER**, Professeur, Faculté des Sciences et Techniques, Limoges
 F. RIBEIRO, Professeur, Instituto Superior Técnico, Lisbonne, Portugal

Examineurs : **J. BARRAULT**, Directeur de Recherche CNRS, Université de Poitiers
 A. DECARREAU, Professeur Emérite, Université de Poitiers
 Z. GABELICA, Professeur, Université de Haute Alsace, Mulhouse
 S. VALANGE, Maître de Conférence, Université de Poitiers

THÈSE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(Diplôme National - arrêté du 07 août 2006)

ECOLE DOCTORALE INGENIERIE CHIMIQUE, BIOLOGIQUE ET GEOLOGIQUE

Spécialité : Chimie Appliquée

ECOLE SUPERIEURE D'INGENIEURS DE POITIERS

Présentée par :

Alexandre CHARMOT

Maître ès Sciences

Nouvelles stratégies d'insertion de particules d'oxyde de fer dans des mésostructures organisées, caractérisation et activité catalytique

Directeur de thèse : Joël BARRAULT

Co-directeurs de thèse : Zelimir GABELICA et Sabine VALANGE

Soutenance le 23 novembre 2006 devant la commission d'examen :

JURY

Rapporteurs : **J. C. BOLLINGER**, Professeur, Faculté des Sciences et Techniques, Limoges
 F. RIBEIRO, Professeur, Instituto Superior Técnico, Lisbonne, Portugal

Examineurs : **J. BARRAULT**, Directeur de Recherche CNRS, Université de Poitiers
 A. DECARREAU, Professeur Emérite, Université de Poitiers
 Z. GABELICA, Professeur, Université de Haute Alsace, Mulhouse
 S. VALANGE, Maître de Conférence, Université de Poitiers

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (ESIP - UMR CNRS 6503) de l'Université de Poitiers.

Je tiens à remercier :

Tout d'abord Monsieur Joël Barrault, Directeur de Recherches CNRS, pour m'avoir permis d'effectuer ce doctorat au sein de son laboratoire. Le Professeur Zelimir Gabelica pour avoir dirigé mon travail, pour son aide au cours de l'interprétation et de la rédaction de ce travail ainsi que pour son soutien moral. Sabine Valange, Maître de Conférences, d'avoir accepté de m'encadrer, pour ses conseils et pour son aide notamment au cours de la finalisation de mon doctorat.

Les Professeurs Maria Filipa Ribeiro (Instituto Superior Técnico, Lisbonne), Jean Claude Bollinger (Institut Environnement et Eau, Limoges) et Alain Decarreau (Laboratoire HYDRASA, Poitiers) pour avoir accepté d'examiner ce travail et pour l'intérêt qu'ils y ont chacun porté.

Le Professeur Alain Louati et le Docteur Rame Vataj, du Laboratoire d'Electrochimie Analytique de l'ENSCMu, (Mulhouse) pour avoir réalisé les caractérisations par voltampérométrie cyclique et pour leur aide dans l'interprétation des résultats. Je leur adresse également mes pensées pour les moments difficiles qu'ils ont eu à traverser suite à l'accident survenu à l'Ecole de Chimie. Gilles Frapper (LACCO, Poitiers), David Marseault (H.E.I de Lille), Maite Caldes-Ricos (I.M.N. de Nantes) pour leur collaboration partielle, nécessaire à ce travail, en ce qui concerne certaines des caractérisations physico-chimiques et la modélisation moléculaire.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à :

Elizabeth Colnay, Francois Gérard, mon Glaude (Stephane Pronier) et tout le personnel du service commun pour leur convivialité et leur disponibilité pour faire avancer mon travail concernant les diverses caractérisations.

Pierre Krausz (Professeur, Directeur de Laboratoire), Vincent Sol (Maître de Conférences) et Rachida Zerouki (Maître de Conférences) du LCSN de Limoges pour la rigueur de leur formation initiale.

L. Nader, N. Urbina, les Docteurs C. Ayrault, L. Bouysset, J. Carriazo, E. Guelou, S. Bancquart et J. Toufaily, ainsi que François Baty-Sorel et Monsieur Guilbaut, pour leur soutien moral essentiel.

Tout le personnel du laboratoire LACCO-ESIP, permanents et étudiants pour leur aide et leur disponibilité, mes profs d'espagnol German, Alfonso & Pato, Lucia ; ma voisine pour toujours Laetitia, Stéfano, Sami, Kristina, Teresita, Amel et de manière générale les personnes qui ont passé du temps avec moi durant ces 4 années. A tous mes amis français et étrangers : Simone, Edouard, Isabelle, Anke « die Werwolfjägerin », Filipa et tant d'autres... Je n'oublierai pas les bons moments passés avec vous tous.

A mes parents pour leurs conseils objectifs et pragmatiques et leur aide inconditionnelle dans les moments les plus difficiles, mes frères Philippe et Romain, ma famille pour leur soutien et leur compréhension.

Je souhaite enfin remercier le Ministère de la Recherche Française, le LACCO-ESIP, ainsi que mes parents pour leur soutien financier.

SOMMAIRE

-8-8-8-8-8-8-8-8-8-8-

Introduction.....	1
Chapitre 1.....	5
I. Etude bibliographique, contexte général de l'étude.....	5
1 Le fer en catalyse.....	5
2 Généralités sur les solides à porosité ordonnée.....	7
2.1 Les zéolithes.....	8
2.1.1 <i>Structure, propriétés, applications et procédure de synthèse.....</i>	8
2.1.2 <i>La zéolithe ZSM-5 (MFI).....</i>	9
2.2 Les solides mésoporeux organisés.....	10
2.2.1 <i>Les silices mésoporeuses de la famille M41S.....</i>	10
2.2.1.1 <i>Synthèse de la phase MCM-41.....</i>	12
2.2.1.2 <i>Mécanisme de formation des silices mésoporeuses.....</i>	12
2.2.1.3 <i>Autres stratégies de synthèse.....</i>	13
2.2.1.4 <i>Ajustement de la taille des pores et de l'épaisseur des parois.....</i>	14
2.2.2 <i>La silice de type SBA-15.....</i>	15
2.2.3 <i>Les alumines mésoporeuses.....</i>	16
2.2.3.1 <i>Synthèses en milieu aqueux.....</i>	16
2.2.3.2 <i>Synthèses en milieu organique.....</i>	18
2.2.3.3 <i>Conclusions.....</i>	20
3 Méthodes de préparation des solides poreux à base de fer.....	20
3.1 Différentes espèces fer identifiées dans les catalyseurs.....	20
3.2 Préparation de zéolithes contenant du fer.....	22

3.3	Préparation de silices mésoporeuses contenant du fer.....	23
3.3.1	<i>Synthèse directe.....</i>	23
3.3.2	<i>Méthodes de préparation post-synthèse.....</i>	25
3.3.2.1	<i>Immobilisation ou greffage de complexes.....</i>	25
3.3.2.2	<i>Les échanges ioniques.....</i>	27
3.3.3	<i>Un cas particulier : l'imprégnation par des chélates de fer.....</i>	29
3.3.3.1	<i>Propriétés des solutions aqueuses de chélates métalliques.....</i>	30
3.3.3.2	<i>Etude modèle de l'imprégnation d'un support par les ions chélatés.....</i>	34
3.3.3.3	<i>Application aux cas de supports mésoporeux organisés.....</i>	35
3.4	Préparation d'alumines contenant du fer.....	36
4	Application catalytiques des solides poreux à base de fer..	38
4.1	Décomposition de N₂O en phase gaz.....	38
4.2	Réactions d'oxydation catalysées en milieu aqueux.....	41
4.3	Le peroxyde d'hydrogène.....	42
4.3.1	<i>Réactivité du peroxyde d'hydrogène.....</i>	42
4.3.1.1	<i>Réactivité du peroxyde d'hydrogène en milieu basique.....</i>	42
4.3.1.2	<i>Réactivité du peroxyde d'hydrogène en milieu acide.....</i>	43
4.3.2	<i>Activation du peroxyde d'hydrogène par des espèces métalliques.....</i>	43
4.4	Oxydation par H₂O₂ en catalyse homogène – Réactif de Fenton.....	44
4.4.1	<i>Influence de différents paramètres.....</i>	44
4.4.2	<i>Système Fe^{III}/H₂O₂ (pseudo-Fenton).....</i>	45
4.4.3	<i>Autres systèmes.....</i>	46
4.4.4	<i>Les limites des procédés Fenton et apparentés.....</i>	46
4.5	Oxydation par H₂O₂ en catalyse hétérogène.....	47
4.5.1	<i>Oxydation en présence de systèmes biomimétiques supportés.....</i>	47
4.5.2	<i>Oxydation en présence d'argiles pontées.....</i>	48
4.5.3	<i>Oxydation en présence de métaux supportés sur silice amorphe et cristalline.....</i>	49
4.5.4	<i>Oxydation en présence de métaux supportés sur alumine.....</i>	50
5	Conclusion.....	51
6	Références bibliographiques.....	53

Chapitre 2.....	61
II. Partie expérimentale.....	61
1 Préparation de supports à base de silice.....	61
1.1 Introduction.....	61
1.2 Les solides mésoporeux de type MCM-41 et SBA-15.....	61
1.2.1 Synthèse de la silice de type MCM-41.....	61
1.2.1.1 Mode opératoire.....	62
1.2.2 Synthèse de la silice de type SBA-15.....	62
1.2.2.1 Mode opératoire.....	62
1.2.2.2 Cas des catalyseurs préparés en grande quantité.....	63
1.3 Silice commerciale.....	63
2 Préparation de supports à base d'alumine.....	63
2.1 Alumine mésoporeuse.....	63
2.2 Alumine commerciale.....	64
3 Préparation de catalyseurs à base de fer supporté.....	64
3.1 Imprégnation sèche.....	66
3.2 Imprégnation humide.....	67
3.2.1 Cas des catalyseurs subissant un lavage après imprégnation humide.....	67
3.3 Synthèse directe.....	68
3.4 Calcination des supports imprégnés.....	69
3.5 Nomenclature des produits synthétisés.....	69
3.6 Catalyseur microporeux Fe-ZSM-5.....	70
4 Techniques de caractérisation.....	71
4.1 Diffraction des rayons X.....	71
4.2 Analyse thermique – analyse thermique différentielle (ATD) et analyse thermogravimétrique (ATG).....	71
4.3 Manométrie d'adsorption d'azote.....	72
4.3.1 Généralités sur la physisorption d'azote.....	72
4.3.2 Le phénomène d'hystérèse.....	73
4.3.3 Principe de la mesure :.....	73

4.3.4	<i>Détermination de la surface spécifique, du volume poreux et de la distribution en taille de pores.....</i>	74
4.4	Analyses élémentaires.....	76
4.4.1	<i>Spectroscopie à Plasma induit par Couplage Inductif, ICP-AES.....</i>	76
4.4.2	<i>Analyses élémentaires du carbone, de l'azote et de l'hydrogène (CNH).....</i>	77
4.5	Microscopie électronique à transmission (TEM) couplée à la spectrométrie d'émission de rayons X (EDX) et à la diffraction électronique.....	77
4.6	Réduction en température programmée (RTP).....	79
4.7	Voltampérométrie cyclique à variation linéaire de potentiel.....	80
4.7.1	<i>Principe.....</i>	80
4.7.2	<i>Allure et caractéristiques des courbes intensité-potential, dans le cas des réactions électrochimiques sans complications cinétiques.....</i>	81
4.7.3	<i>Dispositif expérimental.....</i>	84
5	Tests catalytiques.....	85
5.1	Oxydation du phénol en milieu aqueux.....	85
5.1.1	<i>Montage.....</i>	85
5.1.2	<i>Mode opératoire.....</i>	86
5.1.3	<i>Analyses du milieu réactionnel.....</i>	87
5.1.3.1	<i>Dosage du phénol et des produits d'oxydation par HPLC.....</i>	87
5.1.3.2	<i>Dosage du carbone organique et inorganique dissous.....</i>	88
5.2	Décomposition de l'oxyde nitreux.....	89
6	Références bibliographiques.....	90
Chapitre 3.....		91
III. Résultats et discussion sur les composites Fe-SiO₂.....		91
1	Préparation et caractérisation préliminaire des catalyseurs de type Fe/MCM-41.....	92
1.1	Analyses DRX des silices MCM-41 imprégnées.....	92
1.1.1	<i>Analyse DRX aux petits angles (domaine mésoporeux).....</i>	92

1.1.2	Analyse DRX aux grands angles (domaine des phases oxydes).....	94
1.2	Observation par microscopie électronique.....	95
1.3	Conclusion concernant la phase Fe/MCM-41 obtenue par imprégnation humide.....	96
2	Caractérisation des solides Fe/SBA-15 obtenus par imprégnation humide.....	96
2.1	Analyse DRX aux petits angles (domaine mésoporeux).....	96
2.2	Discussion.....	98
3	Caractérisation des solides Fe-SBA-15 obtenus par synthèse directe.....	99
3.1	Efficacité des traitements d'élimination du surfactant par analyse élémentaire du carbone et de l'hydrogène dans quelques produits "brut de synthèse" et traités.....	99
3.2	Analyse en diffraction de rayons X.....	100
3.3	Analyse élémentaire du fer par ICP.....	101
3.4	Discussion.....	102
4	Caractérisation des solides Fe/SBA-15 obtenus par imprégnation sèche.....	103
4.1	Analyses ICP et CNH de quelques solides et de leurs précurseurs....	103
4.2	Analyse DRX aux grands angles (domaine des oxydes).....	104
4.3	Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles.....	105
4.3.1	Décomposition des précurseurs purs.....	106
4.3.1.1	Nitrate de Fe(III) nonahydrate.....	106
4.3.1.2	Ethylènediaminetétraacétatoferrate(III) de sodium.....	107
4.3.1.3	Gluconate de Fe(II).....	108
4.3.1.4	Citrate de Fe(III).....	109
4.3.1.5	Citrate de Fe(III)/NH ₄	110
4.3.2	Décomposition des matériaux supportés.....	111
4.3.2.1	Nitrate de Fe(III) supporté sur SBA-15.....	111
4.3.2.2	Décomposition de l'éthylènediaminetétraacétatoferrate(III) de sodium supporté.....	113
4.3.2.3	Décomposition du gluconate de fer (II) supporté.....	115
4.3.2.4	Décomposition du citrate d'ammonium-fer (III) supporté.....	117
4.3.3	Discussion des résultats obtenus par ATD-ATG.....	118
4.4	Isothermes d'adsorption d'azote.....	120
4.4.1	Surfaces et volumes poreux des composites FeSBA-15.....	120

4.4.2	<i>Isothermes et formes des hystérèses</i>	122
4.4.2.1	<i>Distribution des tailles des pores</i>	123
4.4.2.2	<i>Facteurs correctifs</i>	124
4.5	Microscopie électronique à transmission (MET) couplée à l'analyse élémentaire par EDX et à la diffraction électronique	126
4.5.1	<i>Observation du solide SBA₁₀₀/N₅-IsC</i>	126
4.5.2	<i>Observation du catalyseur SBA₁₀₀/G₅-IsC</i>	129
4.5.3	<i>Observation du catalyseur SBA₁₀₀/Cn₅-IsC</i>	132
4.5.3.1	<i>Microscopie électronique TEM</i>	132
4.5.3.2	<i>Microscopie Haute résolution</i>	133
4.5.4	<i>Exemple de mauvaise imprégnation: cas du composite SBA100/C5-IsC</i>	134
4.5.5	<i>Observation du composite SBA₁₀₀/E₅-IsC</i>	136
4.5.6	<i>Corrélations entre les données de DRX et de microscopie électronique</i>	139
4.5.7	<i>Discussion et modèle de genèse des particules de Fe₂O₃ dans les différents cas</i>	140
4.6	Réduction en température programmée	141
4.7	Voltampérométrie cyclique	144
4.8	Tests d'éluion dans HCl	147
5	Tests catalytiques en présence des composites Fe/SiO₂	149
5.1	Test catalytique d'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène	149
5.1.1	<i>Oxydation du phénol en présence des composites Fe/MCM-41</i>	149
5.1.2	<i>Oxydation du phénol en présence de solides préparés par synthèse directe</i>	150
5.1.3	<i>Oxydation du phénol en présence des catalyseurs Fe/SBA-15</i>	151
5.1.4	<i>Activité des catalyseurs après éluion forcée</i>	153
5.2	Stabilité des composites au cours de tests catalytiques successifs ..	154
5.3	Etude de la résistance à l'éluion du fer lors de la catalyse d'oxydation du phénol	154
6	Test de décomposition de N₂O	156
7	Conclusion	158
8	Références bibliographiques	161

Chapitre 4.....	163
IV. Résultats et discussion sur les composites Fe-Al₂O₃.....	163
1 Introduction.....	163
2 Stratégie de synthèse des catalyseurs aluminiques au fer..	163
2.1 Choix des supports.....	163
2.2 Choix des méthodes de préparation.....	164
2.3 Choix des précurseurs d'oxyde de fer.....	164
3 Caractérisation des composites.....	164
3.1 Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle.....	164
3.2 Analyse élémentaire du fer, de l'aluminium et du carbone.....	166
3.3 Analyse DRX.....	167
3.3.1 Diffraction des rayons X aux petits angles (domaine mésoporeux).....	167
3.3.2 Diffraction des rayons X aux grands angles (domaine des phases oxydes).....	167
3.4 Microscopie électronique à transmission.....	169
3.4.1 Supports aluminiques non imprégnés.....	169
3.4.2 Composite $\gamma/\text{Cn}^{\text{e}}\text{-IsC}$	170
3.4.3 Composite $\gamma/\text{N}^{\text{e}}\text{-IsC}$	171
3.4.4 Composite $\gamma/\text{N}^{\text{e}}\text{-IC}$	172
3.4.5 Composite $m/\text{Cn}^{\text{e}}\text{-IsC}$	174
3.4.6 Composite $m/\text{N}^{\text{e}}\text{-IsC}$	175
3.4.7 Recherche de particules au fort grossissement.....	175
3.5 Isothermes d'adsorption d'azote.....	177
3.5.1 Adsorption d'azote sur les composites Fe/alumine- γ	177
3.5.2 Adsorption d'azote sur les composites Fe/alumine mésoporeuse.....	178
3.5.3 Effet d'un test catalytique d'oxydation du phénol par H ₂ O ₂ sur une alumine mésoporeuse imprégnée par le nitrate de fer en voie humide.....	179
3.6 Réduction en température programmée.....	181
3.6.1 RTP des composites Fe/alumine- γ	182
3.6.2 RTP des alumines mésoporeuses contenant du fer.....	184

3.6.2.1	RTP du composite m/Cn ^e -IsC.....	184
3.6.2.2	RTP du composite m/N ^e -IsC.....	185
3.7	Voltampérométrie cyclique.....	186
4	Test catalytique d'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène.....	188
4.1	Influence des conditions de préparation du catalyseur.....	188
4.1.1	Nature du sel d'imprégnation.....	188
4.1.2	Comparaison de la nature du support aluminique.....	190
4.1.3	Comparaison des méthodes d'imprégnation.....	193
4.1.3.1	Méthode d'imprégnation : voie humide / voie sèche.....	193
4.1.3.2	Nature du solvant : imprégnation sèche de précurseurs de fer dissous dans un minimum d'eau ou d'éthanol.....	195
4.1.4	Réutilisation et stabilité des catalyseurs.....	197
4.1.4.1	Stabilité du catalyseur obtenu par imprégnation sur alumine γ	197
4.1.4.2	Stabilité du catalyseur obtenu par imprégnation sur alumine mésoporeuse.....	197
4.1.5	Discussion à propos de la préparation des catalyseurs.....	198
4.2	Influence des paramètres réactionnels.....	198
4.2.1	Influence de l'oxydant H ₂ O ₂	199
4.2.2	Influence de la masse de catalyseur engagée.....	199
4.2.3	Influence de la concentration en polluant (et en oxydant).....	201
4.2.4	Influence d'un produit de dégradation du phénol : l'acide oxalique.....	202
4.2.5	Influence de la température.....	203
5	Conclusion.....	204
6	Références bibliographiques.....	206
	Conclusion générale et perspectives.....	207

Introduction générale

But de l'étude et plan de travail

Introduction générale

But de l'étude et plan de travail

1 Catalyse et Nanomatériaux

La catalyse est l'une des sciences les plus anciennes ayant utilisé ou cherché à utiliser des nanomatériaux comme catalyseurs. La catalyse est en effet une réaction de surface et d'interface qui nécessite non seulement une dispersion contrôlée des centres actifs mais également une maîtrise de la structure, composition et taille de ces centres actifs, afin d'obtenir les performances recherchées. L'amélioration de ces performances nécessite ainsi une réelle définition des matériaux à l'échelle nanométrique.

Plus généralement l'utilisation d'un catalyseur (spécialement un catalyseur solide) est d'une grande importance pour :

- utiliser de nouvelles matières premières
- contribuer à la protection de l'environnement (moins de produits secondaires par Kg de produit obtenu)
- diminuer les coûts énergétiques
- conduire à des procédés très innovants lorsque, combinée à d'autres technologies : (par exemple plasma, microondes, photons, milieu supercritique...).

Outre les aspects mécanistiques, cinétiques, de génie catalytique... le premier paramètre déterminant en catalyse hétérogène est la définition du ou des centres actifs pour réaliser la réaction ou la synthèse souhaitée. Cette étape peut faire appel à la chimie de coordination, à la catalyse homogène, à la modélisation, à la chimie combinatoire...etc, ensuite la deuxième étape consiste à reproduire à la surface d'un matériau ce ou ces motifs avec la plus grande régularité, sachant que la densité des sites, l'interactivité de sites différents ne sont pas sans effet sur le déroulement d'une réaction, en particulier multiétapes.

Il apparaît donc que :

- la préparation de matériaux fonctionnels va nécessiter des procédés de synthèse parfaitement définis pour obtenir une homogénéité totale de composition et de structure superficielle et massique. A ce titre, les supports mésoporeux organisés présentant une répartition régulière de pores, sont particulièrement intéressants pour contrôler la nature de centres actifs et accroître leur dispersion.

- Les propriétés électroniques et structurales de ces nano-édifices devront être étudiées au plan fondamental, car elles seront vraisemblablement différentes de celles des micro-objets.
- La mise en oeuvre de techniques de caractérisation nouvelles et performantes sera nécessaire.

Le cabinet britannique Frost & Sullivan, qui a publié une étude en 2000 ¹, évaluait le marché européen des catalyseurs à 3,7 Mrds \$ de CA en 1998. Au rythme de 4 % de croissance par an, il devait s'établir à presque 5 Mrds \$ à l'horizon 2005 et ceci fut vérifié. La catalyse en chimie (des grands intermédiaires jusqu'à la chimie fine) représente environ le quart du marché. Les autres débouchés sont l'automobile et les polymères, ainsi que le raffinage et l'environnement considérés aujourd'hui comme les marchés les plus dynamiques¹. Toujours en 1998, le marché mondial des catalyseurs était estimé à 8,5 Mrds \$ et cette activité générait environ 3000 Mrds \$ en produits et services, ce qui représentait une valeur ajoutée d'environ 300 ².

Au cours de ce 21^{ème} siècle, l'une des priorités de la catalyse sera de pouvoir réaliser des réactions avec une sélectivité de 100%, évitant ainsi toute réaction secondaire et donc tout rejet polluant. Le développement des nanosciences devrait permettre de progresser dans cette voie, car l'accroissement de cette sélectivité résultera de l'utilisation d'un catalyseur mieux défini et plus homogène à l'échelle nanométrique.

Cependant les propriétés de ces solides sont peu connues et peu comprises, d'autant moins que la taille des « objets » diminue pour être de l'ordre ou inférieure au nanomètre :

- Combien faut-il d'atomes de métal et de promoteur pour constituer un agrégat ayant la propriété désirée pour une étape élémentaire?
- Quel est le rôle de la structure de l'agrégat? Au niveau microscopique, la texture d'une phase active peut dépendre de la nature du support.
- Quel est le rôle de la nanoarchitecture contenant l'agrégat actif? Suivant le support utilisé, des différences notables d'activité catalytique et de sélectivité peuvent être observées pour la même réaction.
- ...

¹ Info Chimie Magazine 2000, **414**, 55.

² Appl. Catal. A, 2001, **221**, 15.

2 But de l'étude

Dans le cadre de cette réflexion générale, le sujet qui m'a été confié concerne la préparation de solides poreux à base de fer.

En effet ces matériaux ont déjà une grande importance dans de nombreux domaines de la catalyse (synthèse d'ammoniac, réaction de Fischer-Tropsch, de NO_x, oxydation en milieu aqueux, et plus récemment la synthèse de nanotubes de carbone) et pourraient en avoir beaucoup plus si la taille des particules de fer (quel que soit leur état d'oxydation) pouvait être contrôlée, de même que leurs interactions avec d'autres métaux ou certains supports.

Au cours de ce travail de recherche, différents concepts nouveaux d'élaboration de matériaux ont été mis en œuvre de façon à obtenir des particules d'oxyde de fer dispersées à la surface ou dans la porosité de silices ou d'alumines mésostructurées. De plus une étude préliminaire de catalyse a été également réalisée. Il s'agit de l'oxydation du phénol en milieu aqueux, afin d'appréhender les performances de ces matériaux. Bien évidemment cette première approche ne peut donner qu'une idée partielle des potentialités de ces solides dont l'étude devra être poursuivie.

3 Plan de travail

Comme il est de tradition, le chapitre I est consacré aux généralités sur les matériaux pouvant jouer le rôle de substrat. En particulier, il décrit brièvement l'état de l'art sur les silices microporeuses structurées (zéolithes), les silices mésoporeuses ainsi que les alumines mésoporeuses. On trouvera également dans cette partie introductive, une mise au point sur les connaissances actuelles concernant la préparation des catalyseurs à base de fer supporté sur divers substrats poreux. Enfin, nous terminerons par une présentation d'applications catalytiques des solides poreux à base de fer, telles que la décomposition de N₂O en phase gaz et les réactions d'oxydation catalysées en milieu aqueux.

La partie expérimentale, regroupant les différents protocoles de préparation mis en œuvre lors de ce travail de recherche, est décrite dans le chapitre II.

Le chapitre III décrit en détail les diverses stratégies de synthèse mises au point pour la préparation des silices mésoporeuses (MCM-41 et SBA-15) à base de fer. Cette étude nous a conduit à utiliser une voie de synthèse impliquant l'utilisation de chélates de fer, en tant que précurseurs de particules d'oxydes de fer de taille nanométrique et confinées dans le réseau poreux de la silice support de type SBA-15. Un mécanisme d'interaction du chélate de fer avec les parois siliciques a été proposé. Nous avons désigné ce phénomène par "effet de panier".

Ce chapitre inclut également les premiers résultats catalytiques obtenus sur les composites Fe/SiO₂ mésoporeux, lors de l'oxydation aqueuse du phénol et de la décomposition du N₂O en phase gaz.

La préparation et caractérisation des solides à base de fer supportés sur alumines classiques et mésoporeuses, ainsi que l'évaluation de leurs performances catalytiques lors de l'oxydation du phénol par H₂O₂ en phase aqueuse, sont rapportées dans le chapitre IV.

Chapitre 1

Etude bibliographique, contexte général de l'étude

Chapitre 1

I. Etude bibliographique, contexte général de l'étude

1 Le fer en catalyse

Le fer et ses oxydes sont utilisés industriellement depuis l'origine de la catalyse à la fin du XIX^{ème} et au début du XX^{ème} siècle. La liste non exhaustive des exemples présentés ci-après est destinée à illustrer l'importance de cette famille de catalyseurs.

Au début du XX^{ème} siècle, un des principaux catalyseurs constitué d'oxyde de fer est découvert de façon essentiellement empirique : BASF (Badische Anilin und Soda Fabrik) teste au moins 2000 catalyseurs au cours de 6000 expériences avant de retenir le catalyseur au fer qui permettra la fabrication industrielle de l'ammoniac par le **procédé Haber-Bosch** à partir d'hydrogène et de l'azote de l'air (brevet 1910). La synthèse catalytique de l'ammoniac s'est développée jusqu'à devenir l'un des plus importants procédés industriels : 1% environ de la consommation globale d'énergie est actuellement utilisé pour la production d'ammoniac. L'amélioration de ce procédé pourrait donc avoir un impact significatif sur la consommation de carburants fossiles. En conséquence, un effort continu a été fourni pour améliorer à la fois le procédé Haber-Bosch et le catalyseur au fer découvert par Mittasch. Ces efforts sont encore d'actualité de façon à améliorer les performances du catalyseur.

Le **procédé d'hydrogénation de Fischer-Tropsch** attribué à deux chercheurs allemand, Franz Fischer et Hans Tropsch travaillant pour le Kaiser Wilhelm Institut, est un second exemple de l'importance historique du fer en catalyse. Le procédé a été mis au point et exploité par l'Allemagne, durant la Seconde Guerre mondiale à partir du charbon pour produire un carburant liquide. Ainsi, la production de carburant synthétique durant l'année 1944 a atteint 90 millions de tonnes.

Il s'agit d'une transformation catalytique de monoxyde de carbone et d'hydrogène en hydrocarbures liquides pour laquelle les catalyseurs les plus courants sont à base de fer et/ou de cobalt. C'est un procédé performant qui nécessite des investissements coûteux, ce qui le rend économiquement vulnérable aux fluctuations du cours du baril de pétrole. Compte tenu de l'augmentation du prix du pétrole, ce procédé retrouve un certain intérêt économique.

Par ailleurs, le fer sous sa forme oxyde est un catalyseur de fonctionnalisation du benzène. Découverte en 1877 par le chimiste français Charles Friedel et son partenaire américain James Crafts, l'**alkylation de Friedel et Crafts** est la réaction essentielle en chimie

organique permettant d'alkyler un cycle benzénique monochloré. Elle est classiquement catalysée par le chlorure d'aluminium¹ ou de fer² dans un procédé de catalyse homogène.

Un axe de recherche été récemment développé afin de tenter de remplacer l'acide de Lewis AlCl_3 . En effet, cette catalyse homogène pose divers problèmes, tels que son utilisation en quantité sur-stœchiométrique, des difficultés de séparation en fin de réaction, la corrosion, la toxicité et la sensibilité à l'humidité, qui imposent des conditions d'utilisations sévères. Récemment des catalyseurs à base de FeCl_3 supporté sur montmorillonite K10^3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ sulfaté⁴, $\text{Fe/MCM-41}^{5,6}$ et zéolithes $\text{H-FeMFI}^{7,8,9}$ ont montré une activité intéressante. Il a été montré que les espèces FeCl_3 et Fe_2O_3 supportées permettaient d'atteindre une bonne activité même en présence de traces d'eau, et que cette réaction procédait par un mécanisme mettant à profit les propriétés redox du fer^{10 11}.

Alkylation du phénol : D'autres réactions de la classe Friedel-Crafts telles que la tertibutylation ou l'isopropylation du phénol sont actuellement des voies privilégiées de l'utilisation de catalyseurs à base de fer supporté.

Réduction catalytique sélective (SCR) des oxydes d'azote : Les oxydes d'azote NO_x proviennent des réactions entre N_2 et O_2 à haute température. 85% des oxydes d'azote émis sont la conséquence de l'utilisation de combustibles fossiles¹², source majeure de pollution de l'air. Leur libération dans l'atmosphère, de plus en plus réglementée, contribue à la production d'ozone en basse atmosphère, aux pluies acides et à l'effet de serre. La technologie actuelle (depuis 1985), de réduction des oxydes d'azote des unités de production d'énergie, est la réduction catalytique sélective (SRC) des NO_x ($x = 1/2$ à 2) par l'ammoniac en présence d'oxygène (mais également de mélanges H_2O et SO_2 généralement rejetés par les centrales thermiques).

Trois types de catalyseurs commerciaux ont été développés à partir de métaux nobles, d'oxyde de vanadium et de titane. Bien que la technologie des catalyseurs au vanadium soit opérationnelle, les problèmes de l'activité pour l'oxydation du SO_2 en SO_3 , la formation de N_2O à haute température et la toxicité du vanadium, persistent.

Outre l'oxyde de vanadium, de nombreux autres éléments de transition ont été proposés pour cette réaction : CuO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, Nb_2O_5 ainsi que des argiles pontées, ou d'autres catalyseurs de type zéolithique^{13,14}. Les zéolithes échangées ont reçu une attention particulière ces dernières années pour la RCS des NO_x par l'ammoniac et les hydrocarbures. Si l'utilisation de zéolithes FeZSM-5 a reçu une attention toute particulière en raison d'une activité appréciable pour la réduction des oxydes d'azote¹⁵ ou l'oxydation sélective d'hydrocarbure par l'oxyde nitreux^{16,17}, des travaux sont encore nécessaires pour déterminer la nature des sites actifs^{18,19,20}.

Activité en Oxydation sélective de H_2S : Dans le gaz naturel le soufre est principalement présent sous la forme H_2S alors que dans les pétroles bruts, celui-ci est présent sous la forme de mercaptans, de dérivés thiophéniques et autres composés organiques soufrés.

Dans ce dernier cas, ces molécules sont converties en H₂S par hydrodésulfuration. Le procédé alors utilisé pour convertir H₂S en soufre élémentaire est le **procédé Claus**²¹. Un tiers de l'H₂S est d'abord brûlé en présence d'oxygène à haute température, puis l'H₂S restant réagit avec le SO₂ formé, en présence d'un catalyseur à base d'alumine γ ou d'oxyde de titane pour former du soufre qui peut être stocké.

L'association d'oxyde de fer et de chrome sur alumine- α ^{22,23} puis un catalyseur Fe₂O₃ supporté sur silice^{24,25} ont été développés pour l'étape finale du procédé **SuperClaus**, ayant pour objectif l'oxydation sélective (sans production d'oxyde de soufre) de H₂S restant (faible concentration) en soufre élémentaire.

Plus récemment, le fer a montré des propriétés catalytiques particulières pour la production de **nanotubes de carbone** à partir de C₂H₂, de benzène ou de toluène à environ 650°C. Les nanoparticules métalliques de fer, de nickel ou de fer/cobalt constituent les centres actifs impliqués dans la croissance des nanotubes^{26,27,28}.

L'oxydation catalytique en phase liquide est connue depuis plus de 100 ans. En effet, Fenton en 1894 utilisait le système catalytique, [Fe²⁺/H₂O₂] connu maintenant sous le terme de **réactif de Fenton**, pour oxyder l'acide maléique. Largement utilisée industriellement pour la production de composés chimiques simples, l'importance de l'oxydation catalytique s'est fortement accrue en chimie fine. L'oxydation en phase liquide nécessite l'utilisation de sels ou de complexes de métaux solubles ainsi que d'un oxydant. L'O₂, ou le H₂O₂ sont préférés puisqu'ils constituent des oxydants propres et peu coûteux comparé aux peroxydes organiques ROOH. L'utilisation du **fer supporté** (catalyse hétérogène) présente alors l'avantage d'une récupération et d'un recyclage aisé du catalyseur. Ce sont les propriétés redox du fer ionique, en tant qu'oxydant à un électron, qui catalysent les processus d'auto oxydation de radicaux libres.

La lixiviation de la phase active constitue l'une des principales limitations de la catalyse hétérogène en phase liquide, et tout particulièrement pour l'oxydation étant donné les fortes propriétés complexantes et solvolytiques des oxydants (H₂O₂, ROOH) et/ou des sous produits d'oxydations formés. Cette **lixiviation** est généralement le résultat de la solvolysse des liaisons métal-oxygène liant la phase active au support, par de telles molécules. Le procédé catalytique devient alors éventuellement mixte avec une composante homogène. Une lixiviation de 0,1% du métal supporté peut dans certains cas suffire à catalyser la réaction sans que la perte de phase active soit suffisante pour provoquer une chute d'activité²⁹.

2 Généralités sur les solides à porosité ordonnée

Nous décrirons dans cette partie les généralités sur les solides microporeux (zéolithes) et les solides mésoporeux siliciques (de type MCM-41 et SBA-15) et mésoporeux aluminiques.

Selon la classification de l'IUPAC³⁰, les solides poreux peuvent être classés en trois catégories selon la dimension des pores (Figure I-1) :

- les solides microporeux tels que les zéolithes et solides apparentés (diamètre de pores inférieur à 2 nm)
- les solides mésoporeux organisés ou non (diamètre de pores compris entre 2 et 50 nm)
- les solides macroporeux, tels que les verres poreux (diamètre de pores supérieur à 50 nm)

Les principaux avantages des solides poreux par rapport aux solides massiques sont leur très grande surface spécifique (qui conduit souvent à une plus grande activité grâce à une dispersion accrue des sites actifs), des capacités d'adsorption élevées et la possibilité d'induire une sélectivité (de taille ou de forme) à la réaction. Cependant, les solides macroporeux inorganiques comme les gels poreux et les verres poreux présentent généralement une large distribution en taille de pores.

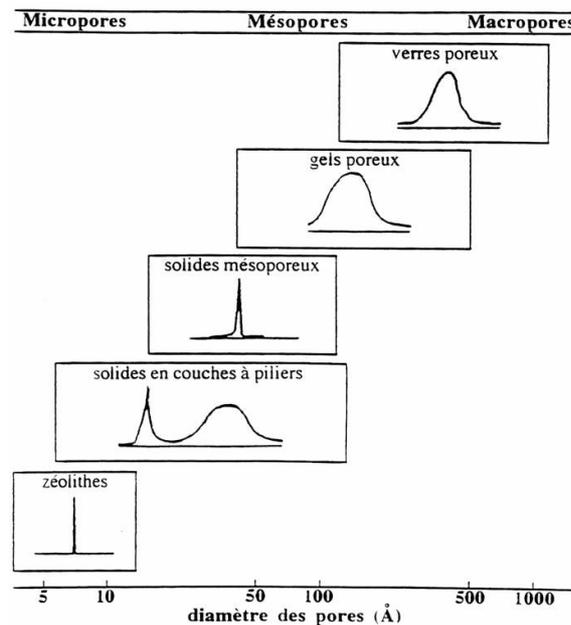


Figure I-1 : Distribution en taille de pores des solides micro-, méso- et macroporeux d'après Behrens (1993).

2.1 Les zéolithes

2.1.1 Structure, propriétés, applications et procédure de synthèse

Les zéolithes sont des polymères inorganiques cristallins et microporeux, dont la charpente cristalline résulte de l'agencement tridimensionnel d'unités TO_4 , où T symbolise un atome en coordination tétraédrique, reliées les unes aux autres par la mise en commun de leurs sommets oxygènes. La microporosité des cristaux de zéolithe découle de la présence de cavités et de canaux, éventuellement interconnectés, délimités par la charpente. Les propriétés uniques de ces solides en tant que tamis moléculaires proviennent de l'uniformité des tailles et des géométries de pores, de dimensions moléculaires (0,2 à 1,3 nm).

L'élément de base des zéolithes est le silicium, le plus souvent associé à (on peut aussi dire "substitué par") l'aluminium. La substitution d'une partie des atomes de silicium par

l'aluminium, confère à la charpente des charges négatives nécessitant la présence de cations compensateurs de charge. En outre, l'incorporation au sein de la matrice zéolithique d'éléments di-, tri- ou tétravalents autres que Si et Al ($M = B, Be, Ga, Ge, Ti, \dots$), a donné naissance à des matériaux à compositions chimiques extrêmement variées dénommés métallosilicates.

De nombreux procédés technologiques sont basés sur les propriétés remarquables des matériaux zéolithiques, dont leur microporosité, l'hydrophilicité ou l'hydrophobicité de leur surface, le caractère échangeable de leurs cations de compensation et leur acidité. La surface spécifique des zéolithes peut s'élever à quelques centaines de m^2/g et leur volume microporeux à $0,5 \text{ cm}^3/g$. La capacité d'échange de cations peut atteindre les $650 \text{ meq}/100g$ et leur stabilité thermique aller jusqu'à 1000°C . Ainsi un nombre sans cesse croissant de brevets revendiquent l'emploi de zéolithes dans une multitude d'applications dans les domaines principaux de l'adsorption sélective, de l'échange ionique et de la catalyse. Dans ce dernier secteur, elles sont utilisées pour leurs propriétés acides et/ou rédox et de sélectivité moléculaire de forme, alliées à leur stabilité thermique et à leur capacité de régénération.

Les zéolithes synthétiques s'obtiennent par cristallisation, en condition hydrothermale, d'un gel contenant les sources d'éléments T nécessaires à l'édification de la charpente, d'un solvant, d'un agent minéralisateur ou mobilisateur ($\text{OH}^-, \text{F}^-, \dots$) permettant la solubilisation des espèces contenues dans le gel et leur transfert vers les cristaux en cours de croissance, d'espèces structurantes et stabilisatrices dont le rôle dans la cristallisation s'avère déterminant et enfin d'énergie. Au terme de la synthèse, les molécules d'eau et les espèces organiques occluses dans les canaux sont éliminées par chauffage pour libérer la microporosité. Les sources d'éléments T sont habituellement introduites sous forme d'oxydes, d'hydroxydes ou de sels alors que l'agent structurant consiste le plus souvent en une espèce organique de type amine ou ammonium quaternaire, mais peut également être un cation minéral.

2.1.2 La zéolithe ZSM-5 (MFI)

Sous l'appellation MFI (Mobil five), sont regroupées toutes les zéolithes dont la topologie de charpente se rapproche de celle de la zéolithe ZSM-5 (Zeolite Socony-Mobil 5). Parmi les nombreuses espèces organiques complexes jouant le rôle de molécules structurantes vis-à-vis du type MFI, l'ion tétrapropylammonium (TPA) possède la plus grande spécificité, par la bonne adéquation de sa géométrie à celle des canaux de sa structure.

La structure de la ZSM-5 est caractérisée par un réseau de deux types de canaux interconnectés délimités par des cycles à 10 tétraèdres: l'un parallèle à l'axe b formé de tunnels rectilignes aux ouvertures quasi-circulaires ($5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$) et l'autre dans le plan (a, c) formé de canaux disposés en zigzag aux ouvertures plus elliptiques ($5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$)(Figure I-2).

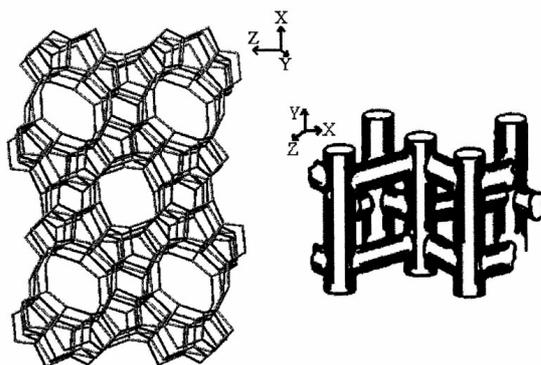


Figure I-2 : Représentation du type structural MFI et du réseau de canaux interconnectés

2.2 Les solides mésoporeux organisés

2.2.1 Les silices mésoporeuses de la famille M41S

Le concept d'empreinte moléculaire ayant déjà fait ses preuves pour la synthèse des zéolithes, a été étendu au début des années 1990, à la préparation de solides mésoporeux organisés purement siliciques^{31 32}. La préparation de ces matériaux repose sur l'utilisation de grosses molécules tensioactives, capables de former en solution aqueuse des objets supramoléculaires de type micelles (cationiques, anioniques, neutres ou non ioniques). Plus précisément, la synthèse des solides à porosité contrôlée découle d'un processus de polycondensation hydrolytique d'un précurseur d'oxyde en présence de tensioactifs. L'accès à la porosité est ensuite rendu possible par élimination du tensioactif par lavage ou par calcination.

Les solides mésoporeux se caractérisent par la présence de (mésopores ordonnés de taille contrôlée et ajustable et développent des surfaces spécifiques élevées ($> 700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et des volumes poreux importants ($> 0,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). L'incorporation ultérieure d'éléments à caractère redox, acide ou basique dans la structure poreuse conduit, non seulement à la formation de solides catalytiquement actifs, mais favorise également une dispersion accrue de la phase active au sein du solide poreux.

Différentes structures poreuses sont susceptibles d'être générées en fonction des conditions du milieu réactionnel (pH, température, ...) et de la nature du tensioactif sélectionné. Ainsi, parmi la famille M41S (Figure I-3), la phase MCM-41 (Mobil Composition of Mater) a été de loin la plus étudiée du fait de la facilité de mise en œuvre de sa synthèse, de la variété et de la stabilité des solides correspondants. Cette phase présente une structure bidimensionnelle à symétrie hexagonale formée de canaux unidimensionnels. L'organisation en 3D de la phase MCM-48 en fait la structure la plus complexe de la famille des M41S. Ce solide se présente sous la forme d'une maille cubique constituée d'un entrelacement bicontinu tridimensionnel de canaux. Le dernier membre de cette famille est la phase MCM-50 à structure lamellaire.

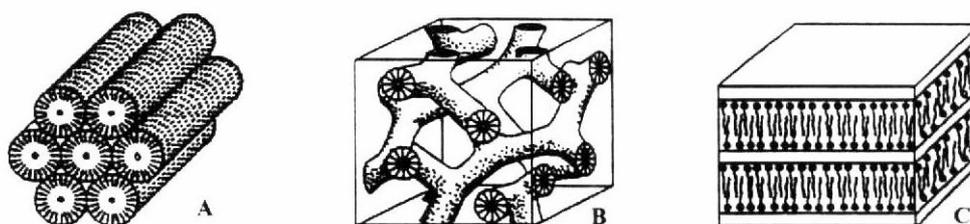


Figure I-3 : Représentation des mésophases appartenant à la famille M41S, a) phase MCM-41, b) phase MCM-48 et c) phase MCM-50³³.

2.2.1.1 Synthèse de la phase MCM-41

Les premiers solides mésostructurés décrits par le groupe Mobil³¹, sont obtenus par synthèse hydrothermale, à partir de gels silicatés ou aluminosilicatés, en présence de solutions alcaline d'alkylammonium quaternaire de type $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$. Le tensioactif le plus couramment utilisé est l'ion cétyltriméthylammonium (en abrégé CTAB), soit $C_{16}TMA^+X^-$, où $X^- = OH^-, Cl^-, Br^-$. Le traitement hydrothermal s'effectue généralement en autoclave ou en récipient en Téflon fermé, à des températures comprises entre 70 et 150°C, pour des durées de chauffage variant d'un à plusieurs jours.

Le tensioactif (ou surfactant) est composé d'une tête hydrophile (sels d'ammonium, fonction acide ou alcool, groupement ionique tels que les sulfonates ou phosphates) et d'une chaîne carbonée hydrophobe. Dans la synthèse originelle des silices de la famille M41S, les espèces inorganiques (I) sont chargées négativement et molécules organiques tensioactives (S) positivement, définissant ainsi le mode de synthèse (S⁺T).

2.2.1.2 Mécanisme de formation des silices mésoporeuses

Les solides mésoporeux (de type M41S) sont obtenus grâce à un mécanisme dans lequel les tensioactifs cationiques en association avec des précurseurs silicates anioniques, forment une **structure supramoléculaire**, alors que les **matériaux microporeux** sont produits par des **espèces organiques moléculaires**. En effet, les molécules tensioactives s'auto-organisent en micelles (sphériques, cylindriques, hexagonales, cubiques ou lamellaires³⁴), afin de minimiser leur énergie libre.

L'arrangement micellaire peut être modifié par de nombreux facteurs, telles que la température, la force ionique du milieu ou la polarisabilité du contre ion. Lors de la cristallisation de la phase MCM-41, la présence des polyanions siliciques influence également de façon importante l'organisation micellaire.

Le mécanisme initialement proposé par les chercheurs de la société Mobil³¹ (Figure I-4) suppose que les micelles cylindriques en solution sont préalablement organisées en structure hexagonale ①, et servent ensuite d'empreinte, autour de laquelle va s'édifier le réseau oxyde par réactions de condensation et polymérisation. L'autre variante à ce mécanisme ② implique

que les espèces silicates générées par la réaction, influencent l'organisation des micelles selon la géométrie classique des mésophases.

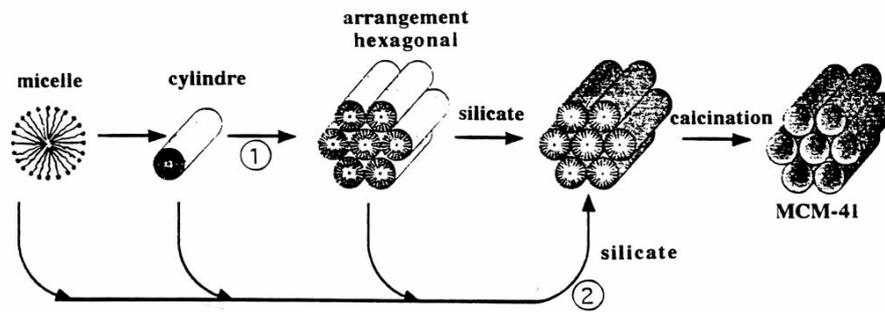


Figure I-4 : Mécanisme de formation de la phase MCM-41 proposé par Beck et coll.

Par ailleurs, d'autres phases intermédiaires ont été proposées pour décrire la formation de la silice MCM-41 (Figure I-5), notamment des cylindres désordonnés enrobés de silice (voie 1), une phase lamellaire intermédiaire (voie 2) ou encore un système organique-inorganique en couches précurseur de la phase hexagonale. Cependant, la grande majorité des synthèses se déroulent avec des concentrations trop faibles en surfactants pour que les mésophases hexagonales de tensioactifs existent avant l'ajout de la source de silice. Ainsi c'est le second mécanisme de Beck et coll. qui a été retenu et ensuite affiné.

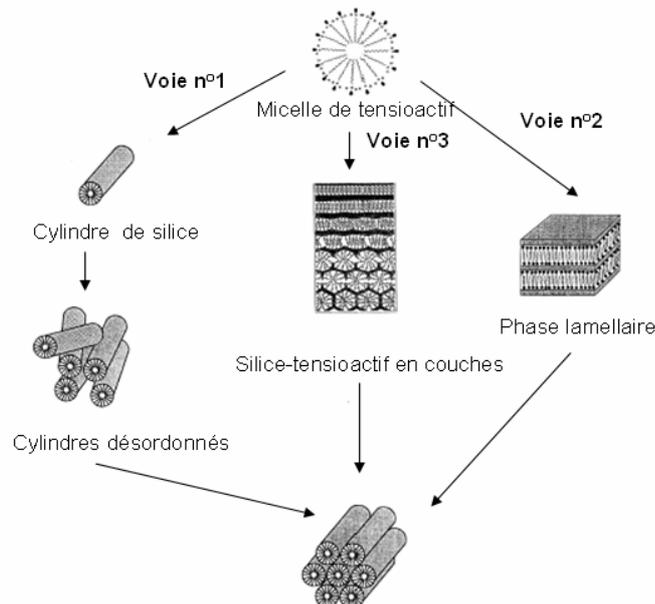


Figure I-5 : Intermédiaires possibles lors de la formation de la silice MCM-41.

Plusieurs voies mécanistiques ont donc été avancées, mais la plus communément admise est basée sur un mécanisme de formation coopérative entre espèces minérales et organiques. Il est présenté à la Figure I-6 pour une synthèse réalisée à 50°C dans une solution diluée de CTAB³⁵. A cette concentration en tensioactif et en l'absence de silicates, seules des micelles sphériques existent. Lors de la formation du solide MCM-41, l'échange des contre-ions du tensioactif (Br^-) par les anions silicates présents en solution, induit une compensation de

charge adéquate, qui est le moteur de la transition micelle sphérique/micelle cylindrique. La réorganisation ultérieure de ces micelles en mésophase hexagonale est contrôlée par la cinétique de condensation des espèces silicates et correspond à l'agencement conduisant au minimum d'énergie.

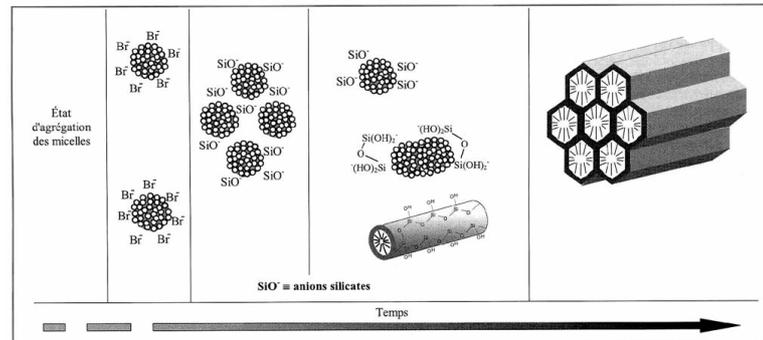


Figure I-6 : Mécanisme d'auto-assemblage entre le tensioactif et les anions silicates conduisant à un matériau de type MCM-41

2.2.1.3 Autres stratégies de synthèse

En plus de la voie impliquant la condensation coopérative d'espèces inorganiques anioniques I^- avec un tensioactif cationique S^+ (mode S^+I^-), d'autres stratégies de synthèse ont été identifiées (Figure I-7), en fonction de la charge respective du surfactant (S) et du précurseur inorganique (I) :

- le mode S^+I^- , où des espèces précurseurs cationiques I^+ interagissent avec un tensioactif anionique S^-
- le mode S^+XI^- (avec $X = Cl, Br$) : la condensation d'espèces inorganiques chargées, en présence de molécules de tensioactifs de même charge, nécessite l'intervention de contre-ions de charge opposée en quantité stœchiométrique, entre le surfactant et l'espèce inorganique
- le mode $S^+M^+I^-$ (avec $M^+ = Na^+, K^+$) : mécanisme inverse du précédent
- le mode S^0I^0 implique l'utilisation de tensioactifs neutres, telles les amines primaires $C_nH_{2n+1}NH_2$ ($n = 8$ à 18) en présence d'une source organique de silice (TEOS). Le mécanisme de formation repose sur des interactions par liaisons hydrogène entre la structure inorganique et les molécules de tensioactifs, générant des silicates mésoporeux dénommés HMS (Hexagonal Mesoporous Silica), structurellement différents de leurs analogues MCM-41. Ces solides présentent un arrangement désordonné de canaux en forme de vermicelles et des parois minérales plus épaisses. En outre, le surfactant peut être éliminé (et récupéré) par extraction dans un solvant.
- le mode N^0I^0 dérive de l'emploi de tensioactifs non ioniques à base d'oxyde de polyéthylène, dont la formule générale est $R-(OCH_2-CH_2)_nOH$, où les groupements oxyde de polyéthylène sont hydrophiles et la chaîne R hydrophobe.

- Le mode **S-I** correspond à l'établissement d'une liaison effective entre le tensioactif et le précurseur inorganique.

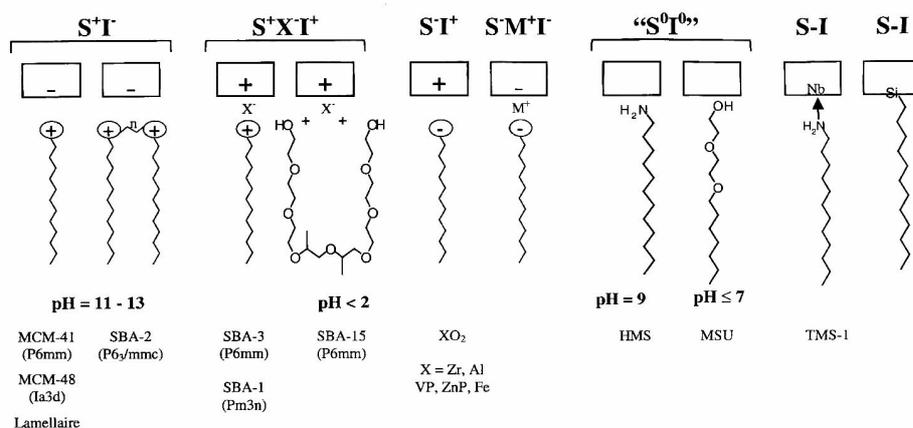


Figure I-7 : Schéma des interactions entre surfactants (S) et espèces inorganiques (I).

2.2.1.4 Ajustement de la taille des pores et de l'épaisseur des parois

Les performances en catalyse des solides mésoporeux dépendent directement de leurs caractéristiques texturales et de porosité (taille de pores, volume poreux, surface spécifique), qui sont définies par les conditions de synthèse.

- L'utilisation de tensioactifs de différentes longueurs de chaîne alkyle permet un ajustement de la taille des pores entre 2 et 4 nm.
- Pour accéder à des tailles de pores supérieures, on utilise un agent organique auxiliaire ou agent gonflant, généralement un hydrocarbure alkylique ou aromatique, qui va se loger au cœur des micelles de tensioactifs (partie hydrophobe) et provoquer le gonflement de celles-ci. Le 1,3,5-triméthylbenzène (mésitylène) est un agent gonflant particulièrement efficace pour étendre la taille des pores jusqu'à 8 nm, mais de nombreux autres agents gonflants ont été testés³⁶. Les agents les plus hydrophobes sont en général les plus efficaces, alors que ceux dotés de propriétés tensioactives sont susceptibles de déstabiliser la structure.
- Un traitement post-synthèse hydrothermal à 150°C effectué sur des silices de type MCM-41 peut également conduire à des mésopores de plus grand diamètre (jusqu'à 6,5 nm)³⁷.

L'épaisseur des parois minérales et le degré de condensation des silicates constituent des paramètres déterminants pour la stabilité thermique³⁸. Les synthèses réalisées à pH basique produisent des matériaux dont l'épaisseur des parois peut être aussi faible que 0,5 nm, soit une bicouche de silice. Après élimination du surfactant, le matériau expose une surface très réactive qui aura tendance à se réarranger vers une configuration plus stable par migration et recondensation des silicates, entraînant une diminution de la surface spécifique et un élargissement de distribution de la taille des pores, notamment en présence d'eau. Une

configuration raisonnablement stable est atteinte lorsque l'épaisseur des parois est d'environ 1 nm. Les épaisseurs de parois peuvent être contrôlées en agissant sur les cinétiques relatives de condensation des silicates et d'agrégation des micelles hybrides au travers du pH et des quantités relatives de silice et de tensioactifs engagées dans la synthèse³⁹.

2.2.2 La silice de type SBA-15

Les silices mésoporeuses de type SBA-15 ont été découvertes en 1998 par l'équipe du Prof. G.D. Stucky de l'Université de Santa Barbara en Californie. Ces silices sont synthétisées par précipitation entre des agrégats de molécules amphiphiles⁴⁰. Ces molécules sont des copolymères triblocs neutres de formule générale $EO_nPO_mEO_n$. Dans cette formule, EO désigne des fonctions oxyde d'éthylène et PO des motifs oxyde de propylène, plus hydrophobes. Le précurseur de silice (orthosilicate de tétraéthyle) est hydrolysé en milieu acide ($HCl\ 1,9\ mol.L^{-1}$), puis est condensé entre les agrégats, conduisant à la précipitation d'un solide hybride organique-inorganique. Les molécules organiques sont ensuite éliminées, par exemple par calcination, et libèrent ainsi des mésopores ordonnés, formant une architecture 2D-hexagonale, dont le diamètre est parfaitement calibré. Ce diamètre peut d'ailleurs être modulé en jouant sur les conditions de synthèse, notamment en utilisant des copolymères triblocs de longueurs de chaînes variées, ou en ajoutant des agents de gonflement, ou encore, pour un même tribloc, en faisant subir au solide un traitement hydrothermal avant calcination.

L'utilisation de copolymères triblocs neutres conduit ainsi à des silices mésoporeuses dont l'épaisseur des parois minérales et le diamètre des pores sont largement plus élevés que ceux de la silice de type MCM-41. La stabilité mécanique résultante des silices SBA-15 est donc supérieure à celles des silices de la famille M41S. Les silices mésoporeuses SBA-15 sont donc particulièrement attractives comme supports de catalyseurs ou comme nano réacteur pour la cristallisation de nanoparticules métalliques ou d'oxydes de taille calibrée.

La silice SBA-15 n'est toutefois par totalement constituée de mésopores ordonnés. En effet, les mésopores sont connectés les uns aux autres par des micropores intermédiaires⁴¹, dont la quantité dépend des conditions de synthèse. Ces micropores résultent de l'élimination lors de la calcination, des fonctions oxydes d'éthylène du copolymère tribloc, imbriquées dans les parois siliciques au cours de la synthèse⁴².

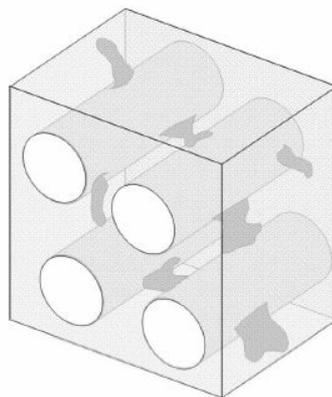


Figure I-8 : Schéma tridimensionnel de la structure de la silice SBA-15⁴³

2.2.3 Les alumines mésoporeuses

Les publications traitant de la synthèse d'alumines mésoporeuses sont beaucoup plus rares que celles décrivant la préparation de leurs analogues siliciques. En effet l'iconicité de l'alumine, beaucoup plus importante que celle de la silice, rend plus difficile sa polycondensation en réseaux polymériques structurés, nécessitant la plupart du temps des conditions plus strictes de synthèse. En outre, le caractère majoritairement amorphe de l'alumine mésostructurée provoque une plus grande dépendance des propriétés texturales du solide vis-à-vis des conditions de calcination. Plusieurs auteurs ont relaté cette fragilité thermique au delà de 500°C^{44 45 46}.

D'après Sayari et coll.⁴⁷, la synthèse des solides à structure non silicique requiert les conditions suivantes :

- le précurseur inorganique doit avoir la capacité de former des polyanions ou des polycations permettant une liaison (multidentée) avec le surfactant
- les polyanions ou polycations doivent être capables de condenser en parois rigides
- une adéquation optimale de la densité de charge entre les espèces organiques et inorganiques doit être réalisée pour contrôler la formation des particules.

La préparation des alumines mésoporeuses repose sur l'hydrolyse contrôlée de précurseurs inorganiques ou de précurseurs organiques, selon un mécanisme non ionique (voire neutre) ou électrostatique (impliquant des tensioactifs anioniques ou cationiques)⁴⁴⁻⁶³.

L'objectif de la présentation ci-dessous n'est pas de décrire de manière exhaustive toutes les synthèses d'alumines mésoporeuses reportées dans la bibliographie, mais plutôt de préciser les caractéristiques des alumines élaborées en milieu aqueux et en milieu organique.

2.2.3.1 Synthèses en milieu aqueux

Très peu de travaux relatifs à la synthèse d'alumines mésoporeuses en présence de précurseurs inorganiques en **milieu aqueux** ont été décrits dans la bibliographie. Outre les premiers travaux de 1994 mentionnant l'obtention de structures lamellaires mais thermiquement instables⁵³, les principales voies d'élaboration d'alumines mésostructurées en phase aqueuse sont les suivantes :

- 1) La méthode développée par Yada⁵⁴ à partir d'ions Al^{3+} en présence de tensioactif anionique (dodécylsulfate de sodium) a conduit à des alumines de structure hexagonale bidimensionnelle, grâce à une hydrolyse lente et contrôlée du nitrate d'aluminium par l'urée. Cependant, la procédure, peu pratique à mettre en œuvre (car elle nécessite des quantités importantes d'urée), présente le désavantage de produire des alumines à faibles volumes poreux et ayant un diamètre de pores de seulement 1,6 nm. Cette valeur de

diamètre poreux est inférieure à la valeur minimale requise par l'IUPAC pour la classification des solides mésoporeux.

- 2) Valange et al^{55,56} ont mis au point des alumines mésoporeuses à température ambiante et selon diverses voies mécanistiques, par une stratégie de synthèse faisant intervenir des systèmes micellaires "catanioniques" (mélange de tensioactifs anionique et cationique) et des précurseurs aluminiques polymériques. En effet, les polycations de Keggin Al₁₃, formés d'entités uniformes pré-structurées, peuvent être avantageusement utilisés pour favoriser la formation de parois minérales plus rigides et donc plus stables après calcination. Ce polycation, de formule [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺ (noté Al₁₃) est constitué de douze octaèdres AlO₆ répartis en quatre groupes trimériques entourant un tétraèdre AlO₄ central Figure I-9.

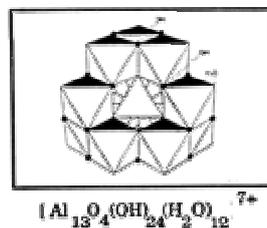


Figure I-9: Structure du polycation de Keggin Al₁₃ (Jolivet⁵⁷)

Des tensioactifs anioniques de type acide carboxylique à longue chaîne et neutres comme les alkylamines-N-oxydes, ont également démontré la possibilité d'élaborer des alumines mésoporeuses. Grâce à un strict contrôle du pH de synthèse et en variant la nature du système micellaire, des alumines poreuses de grande surface spécifique (200 à 560 m².g⁻¹), de volume poreux jusqu'à 0,7 cm³.g⁻¹ et de taille de pores comprise entre 2 à 5 nm, ont été obtenues en milieu aqueux.

- 3) En 2002, Zhang et Pinnavaia⁵⁸ ont décrit une nouvelle voie de synthèse (Figure I-10), en trois étapes, d'alumines mésostructurées en forme de filaments et constituées de nanoparticules cristallines (alumine γ).

Au cours la première étape de l'assemblage supramoléculaire, une alumine mésostructurée à porosité vermiculaire et constituée de parois minérales amorphes, est obtenue par hydrolyse d'une solution chlorée d'oligocations Al₁₃ ou de cations aluminiques monomériques (Al³⁺), en présence de surfactants non ionique de type oxyde d'éthylène ou copolymère tribloc. Les parois amorphes de la mésostructure initiale sont ensuite transformées en parois boehmitiques, lors d'une seconde étape d'hydrolyse à 100°C. La mésophase surfactant-boehmite résultante, notée MSU-S/B, présente une morphologie en forme de filaments.

L'étape finale de calcination à 550°C convertit la mésophase intermédiaire à parois boehmitiques en une mésostructure constituée de parois cristallines de type alumine γ (notée MSU- γ) avec rétention de la morphologie en filaments. Cette morphologie particulière résulte de l'incorporation d'une quantité importante d'ions chlorures dans la mésophase intermédiaire MSU-S/B, due à l'utilisation du précurseur aluminique Al_{13} chloré. En effet, les ions Cl^- entraînent des perturbations dans le processus d'assemblage des nanoparticules de la mésophase MSU-S/B, ce qui conduit après calcination, à un élargissement des pores en forme de fente dans la phase MSU- γ finale, ainsi qu'à la génération d'une texture mésoporeuse intra et inter-particulaire. Ces aluminés γ mésoporeux développent des surfaces spécifiques de 300 à 350 $m^2 \cdot g^{-1}$ et des volumes poreux importants (0,45-0,75 $cm^3 \cdot g^{-1}$).

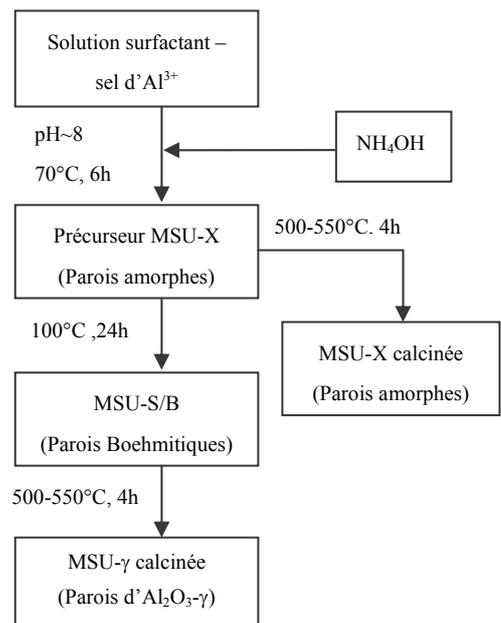


Figure I-10 : Séquence réactionnelle pour la formation d'aluminés mésoporeux de type MSU-X (parois amorphes) et MSU- γ (parois cristallines)⁵⁸.

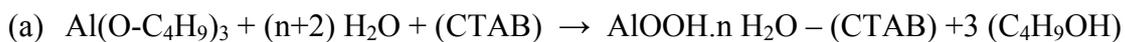
2.2.3.2 Synthèses en milieu organique

La majorité des aluminés mésoporeux ont été élaborés en **milieu organique**. Nous présentons ci-dessous uniquement quelques voies de synthèse ayant conduit à des aluminés mésostructurés particuliers.

- 4) L'hydrolyse d'alcoxydes d'aluminium dans un milieu mixte eau/solvants organiques (formamide, alcools légers, éther...) en présence d'un choix exhaustif de surfactants de type acide carboxylique, a conduit à des aluminés thermiquement stables (jusqu'à 800°C) après calcination, par précipitation d'un carboxylate d'aluminium⁴⁸. Les matériaux offrent une surface spécifique variant entre 400 et 700 $m^2 \cdot g^{-1}$ ainsi qu'une distribution en taille de pores invariablement centrée sur 2 nm. Les mésopores sont distribués aléatoirement.
- 5) Une mésophase non lamellaire a également été signalée en système mixte eau/triéthanolamine dans un milieu basique où l'hydrolyse des espèces précurseurs résulte en l'apparition de charges négatives à la surface de l'alumine, nécessitant le recours à des surfactants cationiques⁵⁹. La préparation s'appuie sur un strict contrôle de l'hydrolyse du *sec*-butoxyde d'aluminium par complexation de celui-ci avec la triéthanolamine (TEA) en milieu anhydre, avant réaction avec une solution aqueuse de CTAB, générant des aluminés mésoporeux thermiquement stables jusqu'à 900°C et dont la taille des mésopores peut être modifiée (3,3-6 nm).

6) Yao et coll. ont synthétisé une alumine mésoporeuse par méthode sol-gel au départ de sels d'aluminium inorganiques et en l'absence de surfactant⁶⁰. L'application d'un traitement aux ultrasons a permis de préparer un sol d'alumine stable à température ambiante et de contrôler le pH du sol ainsi que la distribution en taille des particules générées. La caractérisation par microscopie électronique des différentes phases obtenues au cours de la synthèse, indique que la morphologie des particules en solution est sphérique, puis partiellement sous forme d'aiguilles après calcination à 450°C. La morphologie des particules d'alumine est à nouveau sphérique si la température du traitement thermique est de 550°C. Les aluminés mésoporeuses obtenues par cette méthode présentent une distribution en taille de pores uniforme (2,8-4,2 nm), cependant elles développent de faibles surfaces spécifiques (150 m².g⁻¹) et volumes mésoporeux (0,13 cm³.g⁻¹).

7) Une alumine γ de mésostructure désordonnée a été obtenue par Zhang et coll.⁶¹ à partir de l'hydrolyse (et de la condensation) du tri-sec-butoxyde d'aluminium, dans une microémulsion "huile dans eau" (oil-in-water), en présence du surfactant cationique CTAB. Les auteurs proposent un mécanisme où le tri-sec-butoxyde d'aluminium est combiné au CTAB par liaisons hydrogène. L'hydrolyse du précurseur aluminique aux interfaces eau-huile de la microémulsion (a) génère ensuite, par polycondensation et agrégation, la phase intermédiaire nanocomposite pseudoboehmite hydratée-surfactant (b).



L'étape finale de calcination à 500°C sous air élimine le surfactant du nanocomposite intermédiaire mésostructuré et conduit à la formation d'une alumine γ mésoporeuse (c).



Les solides obtenus présentent une surface spécifique et un volume poreux importants (400 m².g⁻¹ et 0,8 cm³.g⁻¹), mais ils sont constitués de grands mésopores désordonnés et dont la distribution en taille est relativement large (5-25 nm).

8) Une alumine γ nanostructurée a également été synthétisée par Lee et coll.⁶² par une méthode similaire à partir du tri-sec-butoxyde d'aluminium et du CTAB, mais le contrôle des réactions d'hydrolyse et de condensation du précurseur d'alumine est effectué par ajout d'eau en condition hydrothermale. L'alumine synthétisée en présence d'une quantité stœchiométrique d'eau (H₂O/Al=2) présente une structure poreuse vermiculaire, alors qu'elle est constituée d'agrégats de nanofibres (d'alumine γ), lorsqu'elle est obtenue en présence d'une quantité plus importante (H₂O/Al=10 ou 20). Les auteurs ont mis en évidence le rôle de la température de traitement hydrothermal sur la porosité des aluminés résultantes. Ainsi, lorsque la température est de 150°C, les aluminés obtenues sont plus denses que celles obtenues à température ambiante et elles présentent des mésopores plus petits (4,8 nm au lieu de 7,2 nm), mais de surface spécifique plus élevée (400 m².g⁻¹ au lieu de 310 m².g⁻¹).

9) Très récemment, Niesz et coll.⁶³ ont décrit la synthèse d'une alumine mésoporeuse à structure hexagonale, par méthode sol-gel en milieu éthanolique-acide, en utilisant le tri-*tert*-butoxyde d'aluminium et un tensioactif de type copolymère tribloc. Le matériau obtenu, de surface égale à $410 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ et présentant une taille de pores étroite (6,7 nm), est l'équivalent aluminique de la silice SBA-15. La formation de la mésophase hybride (organique-inorganique) a lieu lors de l'évaporation lente du solvant (vieillessement). L'hydrolyse contrôlée permet de ralentir les réactions d'hydrolyse/condensation pour éviter la séparation des composés organique et inorganique en deux phases, et conduit ainsi à la formation d'une mésophase à degré de réticulation élevé. Le contrôle rigoureux de la concentration en acide et en eau a ainsi permis de générer des aluminés mésoporeuses parfaitement hexagonales mais amorphes. Cette procédure de synthèse est toutefois assez longue à mettre en œuvre (vieillessement du sol durant plusieurs jours à 40°C sous flux d'azote avant calcination).

2.2.3.3 Conclusions

La grande variété de stratégies de synthèses utilisées jusqu'à présent, reflète bien les difficultés rencontrées pour l'obtention d'aluminés mésoporeuses, stables thermiquement et de grande surface spécifique.

Contrairement au cas de la silice, la synthèse d'alumine mésoporeuse est nettement plus contraignante car l'alumine s'hydrolyse très rapidement. Il est donc primordial d'assurer un strict contrôle des réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs aluminiques en présence du tensioactif, afin d'élaborer des aluminés mésoporeuses organisées, à degré de réticulation élevé et à faible distribution en taille de pores.

Dans le cas des préparations d'aluminés nanostructurées en solvant organique, le processus d'hydrolyse-condensation est mieux contrôlé qu'en milieu aqueux, mais il implique l'utilisation d'alcoxydes et de solvants organiques particulièrement coûteux, qui limitent leur production à l'échelle industrielle.

L'utilisation de sels d'aluminium inorganiques en milieu aqueux est évidemment plus favorable à une éventuelle transposition des synthèses à l'échelle pilote. Cependant en phase aqueuse, le contrôle de l'hydrolyse des précurseurs aluminiques est plus difficile, du fait de la formation très rapide d'espèces oxo-hydroxydes lors de variation du pH de synthèse.

3 Méthodes de préparation des solides poreux à base de fer

3.1 Différentes espèces fer identifiées dans les catalyseurs

Il existe de nombreuses méthodes de préparation des catalyseurs contenant du fer, comme la synthèse directe, le dépôt chimique en phase vapeur, l'échange ionique en phase liquide, l'encapsulation ou le greffage de complexes, l'imprégnation,... Ces voies d'élaboration

conduisent à une multitude d'espèces fer différentes, en interaction plus ou moins forte avec le support choisi (Figure I-11 et I-12). Ces espèces diffèrent par leur nature et par leur degré de dispersion avec le support poreux, conditionnant ainsi leur activité catalytique. Un récapitulatif des différentes espèces fer décrites dans la bibliographie est présenté ci-dessous :

- Les espèces fer de structure, en position tétraédrique dans la charpente d'une zéolithe ou d'une silice mésoporeuse (substitution isomorphe).
- Les espèces fer en position d'échange sous forme monomérique. Ces espèces sont présentes dans les canaux (micro ou mésoporosité) du support.
- Les espèces binucléaires fer oxo-hydroxo (dimères) ou polynucléaires (petits oligomères) en interaction forte avec les oxygènes de la structure du support (zéolithe ou silice mésoporeuse contenant de l'aluminium).
- Le greffage de complexes contenant du fer en interaction avec la structure silicique du support (ex. ferrocène, porphyrine...).
- L'immobilisation de complexes contenant du fer dans la porosité du solide. Ces complexes sont encapsulés dans les cavités des zéolithes par encombrement stérique ou retenus par interaction faible dans les silices mésoporeuses (liaisons hydrogène).
- Les nanoparticules de fer métallique ou d'oxyde de fer de taille variable dans les canaux du support.
- Le dépôt en couche d'oxyde de fer ("coating") en surface interne des pores du support.
- Les gros agrégats d'oxydes de fer (analogues à des phases oxydes massiques).

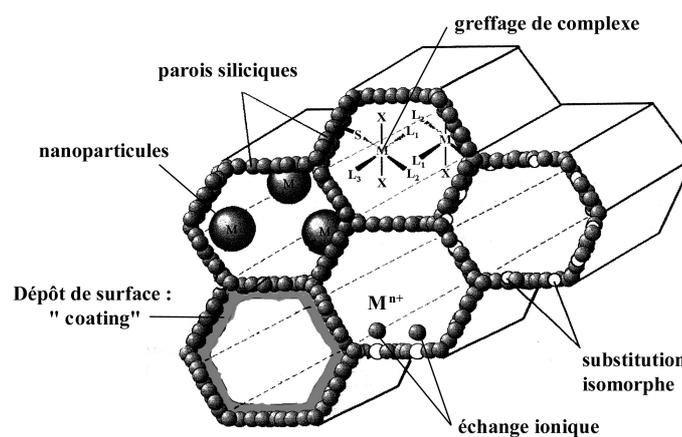


Figure I-11 : Présentation schématique des différentes espèces fer présentes au sein de solides à porosité contrôlée.

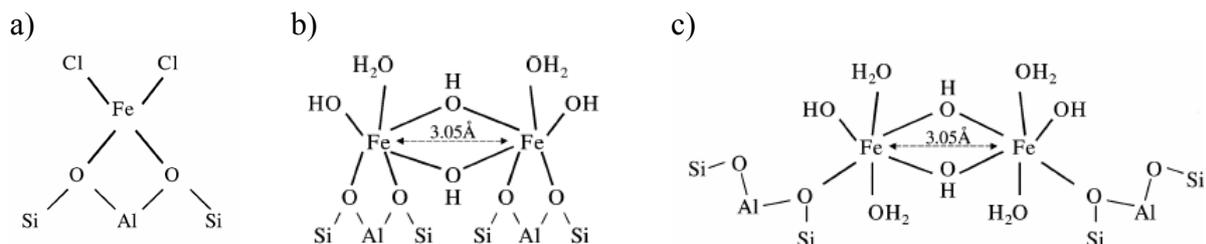


Figure I-12 : Structures d'espèces fer proposées par Battiston et al.⁶⁴ sur zéolithe FeAl-ZSM-5: a) Espèces fer monomériques sur les sites acides Al de Brønsted, b) & c) Complexes binucléaires oxo/hydroxo de fer.

3.2 Préparation de zéolithes contenant du fer

Il existe essentiellement 4 types de modes de préparation des tamis moléculaires redox : l'échange ionique, les modifications post-synthèse, l'encapsulation de métaux de transition et la synthèse hydrothermale.

L'échange ionique

La propriété d'échange ionique des zéolithes peut être mise à profit pour introduire un métal de transition dans la charpente. Par exemple, les ions H^+ qui servent à contrebalancer une charpente chargée négativement, peuvent être échangés par simple contact du solide cristallin avec une solution contenant l'ion à échanger (par exemple Fe^{3+}).

Les modifications post synthèse

Les modifications post-synthèse favorisent la préparation de tamis moléculaires redox à partir de zéolithes commerciales. Il est en effet possible de faire réagir un composé gazeux, comme BCl_3 , $CuCl$, $FeCl_3$... avec la zéolithe, qui peut conduire ultérieurement à une insertion du métal en question dans la charpente ou en interaction avec celle-ci.

L'encapsulation de complexes de métaux de transition

L'incorporation de complexes de métaux de transition dans une zéolithe a été décrite en premier par Klier et al. (1968)⁶⁵. Ces complexes encapsulés portent les noms désormais célèbres de 'ship-in-a-bottle complexes' ou 'zéozymes'. Les complexes étant relativement encombrants, des zéolithes très ouvertes sont généralement recherchées, car elles permettent de les accommoder plus facilement au sein de leurs cavités.

La synthèse directe

Dans ce type de préparation, le cation métallique redox est présent dans le gel de synthèse. Cette méthode consiste à mélanger tous les ingrédients nécessaires pour la synthèse de la zéolithe, dans un ordre bien défini, et favoriser la croissance cristalline par chauffage hydrothermal.

Etant donné que les zéolithes étudiées dans le cadre de ce travail ont été préparées par synthèse directe, nous avons choisi de décrire davantage cette méthode ci-dessous.

Szostak et al.⁶⁶ ont identifié 3 facteurs critiques intervenant dans la préparation des ferrisilicates dans un large intervalle de rapports Si/Fe :

- la nécessité d'éviter la formation d'hydroxydes de fer
- la nécessité d'utiliser des sources de silice à faible poids moléculaire
- la nécessité d'empêcher la formation de complexes de fer avec les amines organiques structurantes. En effet, les amines fortement basiques se coordonnent avec les espèces fer et empêchent la formation du gel ferrisilicate.

La chimie hydrothermale du fer a été étudiée en détail par Ratnasamy et Kumar⁶⁷. Ceux-ci ont rassemblé toutes les informations existantes concernant la structure en solution aqueuse, l'hydrolyse et la précipitation des ions fer(III) ainsi que les espèces fer-silicates.

Généralement, la première étape dans la synthèse des ferrisilicates est le mélange à bas pH de solutions (suspensions) contenant du fer(III) et Si(IV). Des molécules structurantes organiques et des bases sont ensuite ajoutées au mélange résultant pour favoriser la nucléation et la cristallisation des zéolithes.

L'analyse des différents protocoles de synthèse de la bibliographie permet de conclure que les modes opératoires qui favorisent une incorporation du fer dans le réseau de la zéolithe, même après calcination, sont basés sur le principe du maintien du fer en solution avant l'ajout de la source de silicium, soit en le complexant, soit en acidifiant la solution contenant le fer pour éviter sa précipitation dans le milieu de synthèse.

Dans notre cas, afin de générer le «support» poreux en même temps que la phase active, nous avons privilégié une voie nouvelle impliquant l'action minéralisante de molécules qui possèdent un caractère basique (mobilisation de la silice) et complexant (mobilisation d'ions métalliques). Notre choix, basé sur l'étude exhaustive de Gabelica et Valange⁶⁸, s'est porté sur la méthylamine.

3.3 Préparation de silices mésoporeuses contenant du fer

3.3.1 Synthèse directe

De nombreux travaux décrivent la préparation de silices mésoporeuses contenant du fer par synthèse directe⁶⁹⁻⁸². Ces silices concernent essentiellement les phases MCM-41, MCM-48 et HMS, et les ions Fe^{3+} incorporés lors de la synthèse sont situés dans la structure de la silice. Cependant, la calcination peut provoquer l'extraction partielle des ions fer en position de substitution isomorphe et génère ainsi du fer extra-réseau, éventuellement sujet à la lixiviation au cours de certaines applications catalytiques.

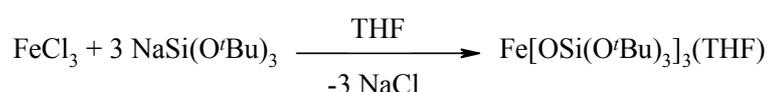
Parmi toutes les préparations par voie directe de silices mésoporeuses au fer décrites dans la bibliographie, nous avons choisi de présenter uniquement trois exemples, pour lesquels le mode de synthèse développé n'est pas conventionnel.

1) L'équipe de Echchahed et al⁷⁹ a décrit la synthèse directe d'une silice mésoporeuse de type Fe-MCM-48 en présence de TEOS, de TMAOH, de CTMAOH et de nitrate de fer.

Après autoclavage (48 h, 100°C), filtration, lavage et séchage, le mélange est mis à reflux dans une solution éthanolique de chlorure d'ammonium (70°C, 1h), afin de favoriser l'échange du tensioactif par les ions ammonium ($\text{CTMA}^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+$). Le solide résultant est ensuite calciné sous air à 550°C. Après l'échange ionique, l'absence de fer dans le solvant a été vérifiée, confirmant ainsi que le fer n'était pas situé en position d'échange dans le solide calciné, mais qu'il est réellement dans la structure silicique. Les espèces Fe_2O_3 ne sont d'ailleurs pas observées. Les résultats de l'analyse XANES indiquent que les ions Fe^{3+} sont majoritairement en coordination tétraédrique, mais uniquement lorsque l'élimination du tensioactif est réalisée par échange avec les ions ammonium. La calcination favorise la formation de fer extra-réseau (particules de Fe_2O_3 dans les canaux de la silice).

2) Pasqua et al⁸⁰ ont préparé une silice mésoporeuse MCM-41 au fer, en s'inspirant de la voie de synthèse développée par Guth et al⁸¹, utilisant les ions fluorures comme agents minéralisants (de la silice). Cette équipe a en effet montré que les ions fluorures peuvent se coordonner avec de nombreux éléments, formant des complexes solubles et favorisant ainsi leur incorporation dans la structure d'une zéolithe. Pasqua et al ont montré que la présence d'ions fluorures dans le milieu de synthèse permettait la complexation des cations fer, évitant ainsi la formation de complexes hydroxo de fer $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ($\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$). De plus, la présence d'ions fluorures a permis de stabiliser le pH de synthèse vers 7,7, favorisant la condensation de la silice mésoporeuse en milieu neutre. Les caractérisations physico-chimiques de la phase Fe-MCM-41 ont confirmé que les ions Fe^{3+} sont incorporés dans la structure de la silice poreuse. En outre, dans ces conditions, le degré de condensation important de la silice en milieu neutre a permis l'obtention d'une silice mésoporeuse présentant des parois minérales épaisses. En l'absence d'ions fluorures, la silice présente une épaisseur de paroi nettement plus faible, la rendant plus sensible à l'hydrolyse lors d'une utilisation en milieu aqueux.

3) L'équipe de Don Tilley⁸² a élaboré un oxyde mixte mésoporeux de silice et de fer, à partir d'un alkoxyde bimétallique mixte ($\text{Fe}[\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_3$) et de surfactant non ionique de type copolymère tribloc (P123 ou P127), en présence de solvants organiques non polaire. La thermolyse de la phase hybride organique-inorganique obtenue, conduit à l'oxyde $\text{FeSi}_3\text{O}_{7/2}$ mésoporeux. Cette méthode de synthèse a permis la formation d'oxydes mixtes mésoporeux présentant un degré d'homogénéité élevé, puisque les éléments constitutifs de la structure du solide résultant, sont intimement liés avant la phase de condensation. Ce mode de synthèse original nécessite néanmoins la préparation préalable de l'alkoxyde mixte, dont la préparation reste délicate et complexe. Les travaux de Lugmair⁸³ en 1997 relatent la synthèse et les propriétés de tels alkoxydes (complexes métalliques de tris(*tert*-butoxy)siloxy (Fe, Zr, Hf, Al, Cu, Ti)).



Cette stratégie de synthèse permet la préparation d'un oxyde mixte de Si et de Fe mésoporeux, dont la totalité des ions Fe^{3+} est en coordination tétraédrique. Cependant, les inconvénients majeurs de ce type de préparation sont les coûts très élevés des alcoxydes synthétisés, ainsi que leur extrême sensibilité à l'hydrolyse (utilisation de solvants organiques totalement anhydres).

Très récemment, la préparation de silices mésoporeuses contenant du fer a été étendue à la synthèse d'oxyde de fer à mésoporosité contrôlée⁸⁴⁻⁸⁸. Cependant, la synthèse de ces solides est nettement plus délicate à mettre en œuvre que celles de leurs analogues siliciques, en raison d'une polycondensation plus difficile à assurer en présence de tensioactifs. Ces solides présentent généralement une organisation structurale moindre et plus fragile que celle de la silice. De plus, le contrôle de la structure de l'oxyde de fer mésoporeux est assez difficile à assurer. Il est en effet nécessaire, en vue d'applications catalytiques, de privilégier l'obtention d'une seule phase ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4).

3.3.2 Méthodes de préparation post-synthèse

3.3.2.1 Immobilisation ou greffage de complexes

Le diamètre poreux modulable des canaux des silices mésoporeuses (MCM-41, HMS) permet d'immobiliser facilement des complexes d'ions ferriques volumineux. La méthode d'encapsulation constitue ainsi une méthode très prisée pour la stabilisation de complexes organiques introduits directement par synthèse ou par échange ionique.

Il existe différents types de complexes d'ions ferriques supportés sur silices mésoporeuses, selon leur interaction avec le support.

1) Interaction du complexe avec le support par liaisons covalentes

Une approche originale, développée à la fin des années 1990, repose sur la capacité des alcoxydes de silicium organofonctionnalisés $(\text{RO})_3\text{Si-X-A}$ (où A représente un groupe fonctionnel organique et X un ligand stable), à former des complexes similaires à ceux rencontrés avec les ligands correspondants mais sans le groupement silane $(\text{RO})_3\text{Si}$. Une synthèse typique consiste à faire réagir un sel de fer (III) en solution dans l'éthanol avec l'alcoxyde de silicium, par exemple le 3-aminopropyltriéthoxysilane $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{NH}_2]$. Le complexe $[(\text{RO})_3\text{SiXA}]_n\text{M}^{3+}$ formé est ensuite mélangé au précurseur silicique TEOS et à la solution contenant le tensioactif. La complexation des ions métalliques et l'incorporation ultérieure du complexe résultant dans la matrice inorganique au cours de la synthèse, évite la formation d'agrégats métalliques, et conduit plus spécifiquement à une distribution homogène des ions métalliques au sein du solide obtenu. Les complexes d'ions métalliques peuvent également être immobilisés dans la silice par fonctionnalisation post-traitement des groupements de surface à l'aide du 3-aminopropyltriéthoxysilane, suivie d'une suspension en solution alcoolique des sels des éléments métalliques.

2) Interaction du complexe avec le support par liaisons ioniques (immobilisation)

Il s'agit d'une immobilisation par interaction électrostatique (ionique) entre la charge résultante du complexe contenant les ions Fe^{3+} et la charpente chargée négativement du support. Dans ce cas, on procède à une imprégnation du complexe organique contenant l'ion métallique préalablement formé sur la silice mésoporeuse .

De manière générale, ces diverses stratégies de synthèses ne permettent pas toujours de fonctionnaliser la silice par le complexe dans lequel les ions ferriques sont préalablement insérés. Il est donc souvent plus aisé de greffer d'abord le complexe sur la silice mésoporeuse, puis d'introduire dans une seconde étape les ions Fe^{3+} dans le complexe^{89,90,91}.

L'équipe de Carvalho et al⁹¹ a effectué la fonctionnalisation d'une silice mésoporeuse de type MCM-41 à l'aide du 3-aminopropyltriméthoxysilane, dans le but de stabiliser les espèces fer par complexation avec la fonction NH_2 du complexe. Ce solide a ensuite été testé en oxydation du cyclohexane par le peroxyde d'hydrogène. La caractérisation du solide par résonance magnétique nucléaire du ^{29}Si montre que les silanols ont réagi, confirmant que la molécule organique est greffée à la surface interne de la silice. Le spectre de résonance paramagnétique électronique indique que les ions ferriques sont engagés dans une coordination octaédrique dans le complexe (complexation par 4 fonctions NH_2 et 2 molécules H_2O). Cependant, une lixiviation importante des ions Fe^{3+} (30 % du fer immobilisé) a été observée lors des tests d'oxydation du cyclohexane.

L'équipe de Knops-Gerrits et al⁹² a immobilisé des complexes dinucléaires à base de fer (III) au sein de silices mésoporeuses de type HMS, afin de les utiliser en catalyse d'oxydation des alcanes. Les molécules de NNN'N'-tétrakis(2-benzimidazolyméthyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropane (HPTB) et de NNN'N'-tétrakis(2-pyrimidylméthyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropane (HPTP) forment les complexes suivants avec les ions Fe^{3+} : $[\text{Fe}_2(\text{HPTB})(\text{OH})(\text{NO}_3)_2] (\text{NO}_3)_2$ et $[\text{Fe}_2(\text{HPTP})(\text{OH})(\text{NO}_3)_2] (\text{ClO}_4)_2$. Ces complexes contenant les ions ferriques ont été directement immobilisés sur la silice HMS en milieu CH_3CN . Ils ont été sélectionnés afin de reproduire l'environnement du site actif de l'enzyme MMO (méthane mono-oxygénase) lors de l'oxydation ménagée de l'isobutane (oxydant : H_2O_2 ou t-butylhydropéroxyde) et du cyclohexane (oxydant : t-butylhydropéroxyde). Ces complexes dinucléaires à base de fer (III) immobilisés sur la silice HMS conduisent ainsi à une vitesse intrinsèque (par site) élevée. En outre, la stabilisation de ces complexes au sein de la silice limite considérablement la destruction des complexes par oxydation au cours de la réaction catalytique.

Une voie très originale mais contraignante à mettre en œuvre a été développée par l'équipe de Don Tilley⁹³. Cette méthode consiste à générer des espèces fer dont l'environnement est parfaitement défini avant greffage (Figure I-13), afin d'obtenir des ions Fe^{3+} isolés (coordination pseudo-tétraédrique) en forte interaction avec la surface de la silice mésoporeuse SBA-15 après calcination. L'obtention de ce solide a nécessité la préparation

préalable d'un alkoxyde mixte de Si et de Fe (tris(*tert*-butoxysiloxy) fer (III)).THF, particulièrement instable. La même approche a été appliquée par ces auteurs à la synthèse de la phase Cu-SBA-15⁹⁴.

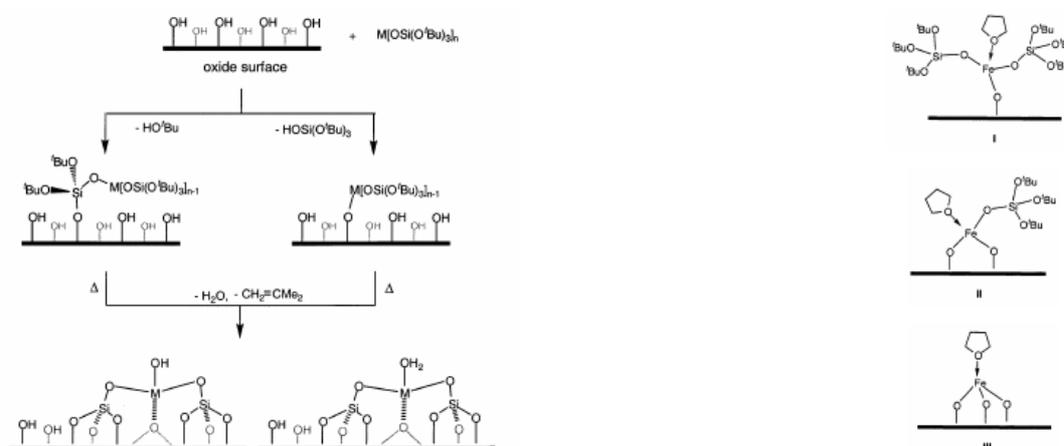


Figure I-13 : Processus de greffage du tris(*tert*-butoxysiloxy)fer(III).THF à la surface hydroxylée de la silice SBA-15⁹³.

3.3.2.2 Les échanges ioniques

Parallèlement aux préparations de silices mésoporeuses au fer par synthèse directe ou par greffage de complexes contenant du fer, d'autres études ont concerné l'introduction d'ions ferriques par la méthode classique d'échange ionique en phase liquide, dans des solides mésoporeux dont la "charpente" est chargée négativement. Cette méthode consiste à remplacer un cation situé en position d'échange par un cation Fe^{3+} . Elle implique donc que la silice mésoporeuse contienne de l'aluminium de structure. Dans la majorité des préparations de silices mésoporeuses au fer par échange ionique^{95, 96}, la phase aluminosilicique (par exemple AlSi-MCM-41) est d'abord élaborée par synthèse hydrothermale. L'échange ultérieur des ions Na^+ par les ions NH_4^+ permet d'obtenir le solide mésoporeux sous sa forme protonée, afin de réaliser ensuite l'échange des H^+ par les ions Fe^{3+} .

Dans le cas de l'utilisation d'un support uniquement silicique, une voie alternative consiste à introduire les cations ferriques par simple échange ionique du tensioactif contenu dans la mésophase hybride. Cette procédure suppose que le tensioactif ayant servi à la mésostructuration de la silice soit chargé positivement, comme l'ion cétyltriméthylammonium.

Ainsi, l'équipe de Bourlinos et al⁹⁷ a introduit du fer dans la structure silicique de la phase MCM-41, par échange ionique en solution éthanolique du tensioactif par les ions ferriques. La caractérisation du solide résultant par DRX, adsorption d'azote et par analyse Mössbauer confirme la très bonne organisation de la silice au fer ($S_{\text{BET}} \sim 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ainsi que l'incorporation du fer au sein de la structure silicique.

3.3.2.3 L'imprégnation

La méthode d'imprégnation d'un solide par un sel précurseur métallique comporte trois étapes :

- Mise en contact du support avec la solution d'imprégnation durant une période définie.
- Séchage du solide résultant à une température déterminée afin d'évacuer le solvant liquide.
- Activation du catalyseur par calcination ou autre traitement approprié.

Deux types de mise en contact sont possibles, en fonction du volume total de solution :

- Imprégnation en excès de solution, également appelée imprégnation voie humide
- Imprégnation avec un volume de solution égal ou inférieur au volume poreux du support, dénommée imprégnation à humidité naissante ou imprégnation sèche

En pratique, lorsque l'imprégnation sèche est effectuée sur un support poreux hydrophile, celui-ci doit être préalablement séché, afin de libérer totalement l'accès à la porosité.

Wingen et al^{98,99} ont préparé par imprégnation sèche des particules d'oxydes de fer (hématite) à l'intérieur des pores de la silice MCM-41. Ce catalyseur a montré des propriétés intéressantes en conversion de SO₂ en SO₃. Les auteurs ont montré que plus le rapport Si/Fe diminue et plus les caractéristiques de porosité diminuent parallèlement. L'occlusion des pores est constatée puisque la taille des particules de Fe₂O₃ correspond au diamètre des pores de la silice (5 nm). Cependant, ce solide a tendance à s'effondrer lors de la réaction catalytique en raison de la transformation de l'hématite en sulfate de fer.

Bourlinos et al¹⁰⁰ ont étudié l'effet d'un traitement à l'acide propionique sur des phases MCM-41 imprégnées par du nitrate de fer (voie humide). Le propionate de fer généré conduit après pyrolyse à la formation de nanoparticules de Fe₂O₃ de taille uniforme (15 nm) et dispersées de manière homogène en surface externe du solide poreux. Le solide rouge résultant possède des propriétés magnétiques permanentes. Des particules d'oxyde de fer suffisamment grandes sont ici recherchées, afin que le solide présente des propriétés magnétiques importantes. L'analyse Mossbauer indique cependant qu'il reste des particules d'oxydes de fer à l'intérieur des canaux. Celles-ci ne contribuent pas au magnétisme.

Par un protocole d'imprégnation humide, Köhn et Fröba¹⁰¹ ont généré des nanoparticules d'oxydes de fer ou de fer/cobalt, de 5 à 6 nm de diamètre et de structure spinelle Fe₃O₄ et CoFe₂O₄, situées dans le système poreux de la silice de type MCM-48. Cette procédure de préparation conduit donc à une bonne dispersion des espèces dans les mésopores de la silice, sans altération de la structure de celle-ci. Cependant, si la calcination des solides a lieu à une température trop élevée (650°C), des particules d'oxydes de fer sont également présentes en surface de la silice mésoporeuse.

L'équipe de Choudhary et al¹⁰² a préparé des solides mésoporeux de type Fe/MCM-41 par imprégnation sèche ou humide de nitrate (ou chlorure) de fer. Ces composés contiennent des particules de Fe₂O₃ et sont très actifs en benzylation du benzène par le chlorure de benzyle (réaction de Friedel-Crafts).

Wong et al¹⁰³ ont imprégné de l'oxalate de fer et d'ammonium [(NH₄)₃Fe(C₂O₄)₃.3H₂O] sur une silice mésoporeuse de type MCM-41 (6% massique de fer) et ont testé le catalyseur résultant en déshydrogénation de l'éthylbenzène. La caractérisation du solide par absorption de rayons X (XANES) indique la formation d'oxyde FeO tétragonal en surface de la silice, après calcination à 500°C. Cet oxyde semble stabilisé sur les parois siliciques, par interaction avec les groupements silanols de la silice.

3.3.3 Un cas particulier : l'imprégnation par des chélates de fer

Outre la nature du support catalytique, le choix du précurseur métallique est également très important, afin d'obtenir une bonne dispersion de l'espèce active et ainsi conduire à un catalyseur actif. Il a été établi qu'une grande dispersion de centres actifs à base de métaux non nobles peut être obtenue sur des matériaux massiques et poreux (non organisés), lorsque le support est imprégné par un complexe cationique de l'espèce active, plus précisément par un chélate^{104, 105, 108}.

Bien que la méthode d'imprégnation puisse sembler simple à mettre en œuvre, les phénomènes fondamentaux sous-jacents, expliquant les procédés d'imprégnation et de séchage ultérieur, sont extrêmement complexes. Généralement, l'interaction entre le précurseur métallique et le support est limitée, favorisant ainsi la redistribution de la phase active en surface du support lors du séchage. Puisque l'évaporation du solvant a d'abord lieu à l'extérieur des grains ou particules du support, elle peut entraîner un flux capillaire de solution et ainsi conduire à une faible dispersion de la phase active sur le support (formation de catalyseurs "en coquille d'œuf" ("eggshell" catalysts)).

Les travaux de Kotter and Riekert¹⁰⁶ ont montré que l'augmentation de la viscosité de la solution d'imprégnation empêche le flux de solution sortant. Une alternative à cette méthode consiste à appliquer une rampe de séchage très rapide ou très lente¹⁰⁷, cependant les résultats obtenus par cette méthode dépendent fortement des pressions capillaires générées sur le support et donc de la nature de sa porosité.

Il existe toutefois une autre stratégie, qui consiste à utiliser des solutions aqueuses de complexes métalliques chélatés « multidentés », en tant que précurseurs de phase active. Cette méthode de synthèse conduit à des catalyseurs supportés, caractérisés en surface par une distribution uniforme des centres actifs. Les premiers exemples décrits dans la bibliographie sont le fruit des chercheurs de l'université d'Utrecht (Pays-Bas) et concernent l'imprégnation du citrate d'étain(II) sur une alumine α ¹⁰⁸.

Afin de mieux appréhender l'aptitude de ces complexes métalliques chélatés à conduire à une bonne dispersion de la phase active au sein d'un support, il est nécessaire de définir certaines de leurs propriétés en solution aqueuse, telle que leur stabilité en fonction du pH et leur viscosité, qui présente une évolution particulière lors de l'évaporation du solvant d'imprégnation.

3.3.3.1 Propriétés des solutions aqueuses de chélates métalliques

Un agent chélatant est une molécule possédant au moins deux atomes potentiellement donneurs d'une paire électronique, pouvant jouer le rôle de ligand vis-à-vis de l'ion métallique. De tels ligands sont nommés polydentés (ou polydentates) et les préfixes di-, tri-, tétra-, penta- et hexa- sont utilisés dans le cas de 2 à 6 atomes à doublets liants.

Généralement la formation des chélates métalliques passe par une réaction acido-basique de Lewis. Bien que les réactions acide-base soient généralement contrôlées par l'enthalpie, la chélation d'ions métalliques solvatés fait exception, et reste gouvernée par une contribution relativement élevée de l'entropie. Ceci est dû au remplacement des nombreuses molécules de solvant autour de l'ion métallique, par le ligand chélatant, ce qui justifie la stabilité relativement élevée de la plupart des chélates¹⁰⁹.

Les agents chélatants les plus communément utilisés pour le dépôt de phase active par imprégnation de supports en solution aqueuse, sont l'acide citrique (Cit), nitrilotriacétique (NTA) et éthylènediaminetétraacétique (EDTA). La structure de ces anions est donnée à la Figure I-14. Les anions des acides NTA et EDTA contiennent respectivement quatre et six atomes donneurs de paires électroniques qui, lorsque le métal est inclus, forment une structure cyclique à 5 centres.

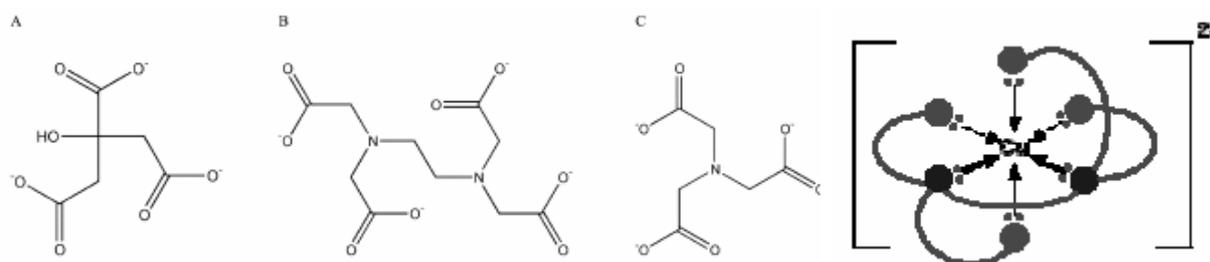


Figure I-14 : Structures des anions de l'acide citrique (A), éthylène diamine tétraacétique (B) et nitrilotriacétique (C) et structure de l'ion CuEDTA²⁻.

La coordination tridentée de l'anion citrate peut conduire à deux structures cycliques à 6 centres ou bien à une structure à 5 centres et une à 6 centres¹¹⁰.

La nature des structures de ces ions rend les capacités chélatantes de leurs ligands intimement liées au pH de la solution. Le rapport ion métallique/chélate dans le complexe dépend avant tout du rapport ion métallique/chélate en solution, de la présence d'autres ligands ou d'autres ions métalliques en solution et du pH. Medici et Prins¹¹¹ ont décrit les espèces à base de molybdène et de nickel présentes dans une solution contenant du NTA, en fonction du

pH. La Figure I-15 (A) donne les prédictions thermodynamiques de la spéciation des espèces à base de Mo en fonction du pH, avec $[\text{Mo}]_{\text{tot}}$ et $[\text{NTA}]_{\text{tot}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. La Figure I-15 (B) donne les prédictions thermodynamiques de la spéciation des espèces à base de Ni dans les conditions suivantes : $[\text{Ni}] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{NH}_3] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{NTA}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

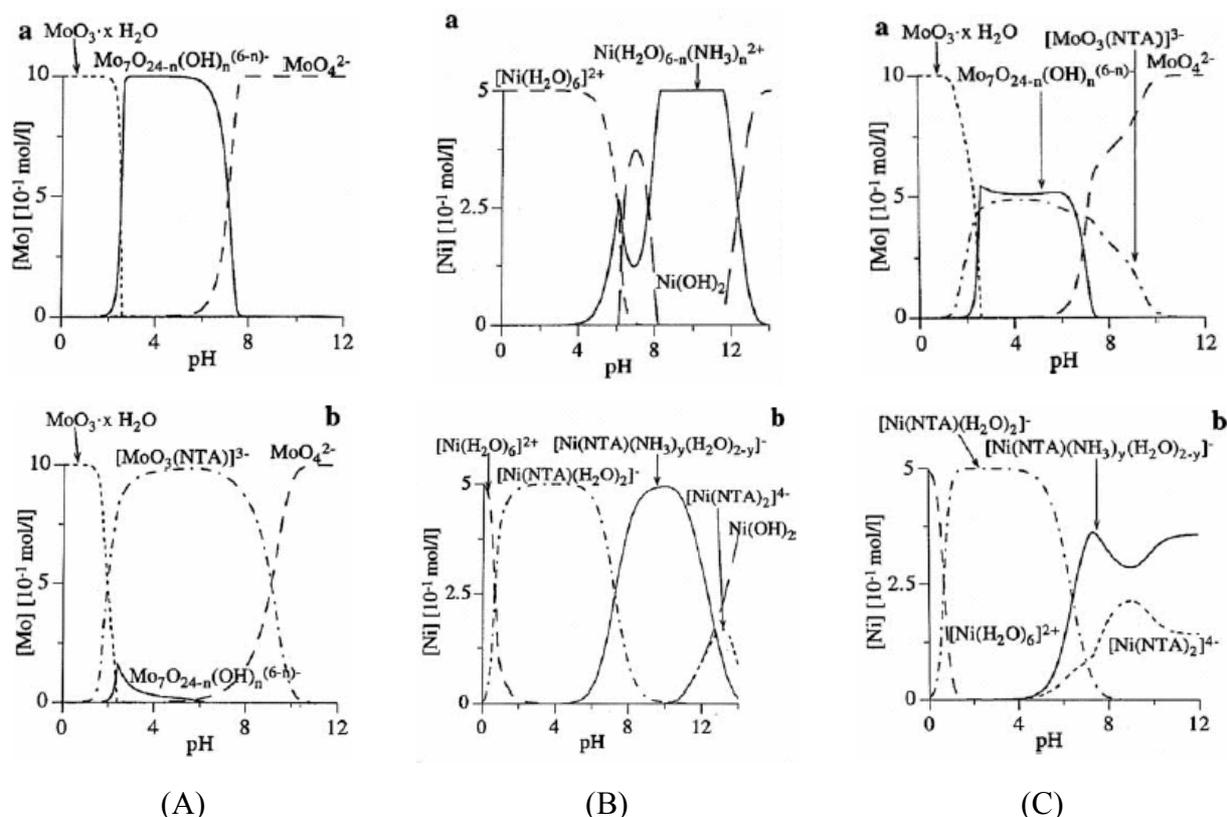


Figure I-15 : Prédictions thermodynamiques de la spéciation des espèces à base de Mo et Ni en solution aqueuse, avec ou sans NTA en fonction du pH, selon ¹¹¹. (A) Espèces Mo en solution aqueuse avec $[\text{Mo}]_{\text{tot}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ en absence (a) ou en présence (b) d'un équivalent de NTA. (B) Espèces Ni en solutions aqueuse avec $[\text{Ni}]_{\text{tot}} = 0.5 \text{ mol/L}$ et $[\text{NH}_3]_{\text{tot}} = 5 \text{ mol.L}^{-1}$ en absence (a) et en présence (b) d'un équivalent de NTA. (C) Espèces Mo (a) et Ni (b) combinés en solution aqueuse avec $[\text{NH}_3]_{\text{tot}} = 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Mo}]_{\text{tot}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et Ni:Mo:NTA = 0,5:1:1.

Pour la solution contenant Mo, Ni et NTA (rapport 0,5:1:1) dans $5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NH}_3$ et $[\text{Mo}]_{\text{tot}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, il apparaît qu'à des valeurs de pH supérieures à 1, tous les ions Ni^{2+} sont complexés par au moins un ligand du NTA, alors que la fraction $[\text{MoO}_3(\text{NTA})]^{3-}$ n'excède jamais une valeur de 0,5. A des valeurs de pH supérieures à 6, le complexe $[\text{Ni}(\text{NTA})_2]^{4-}$ est formé au dépend du complexe Mo-NTA. La spectroscopie Raman confirme ces prédictions¹¹¹. La Figure I-15 (B) montre en particulier, que la précipitation en solution aqueuse de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est déplacée à des valeurs de pH supérieures à 12, grâce à la présence du NTA. Il est en effet admis que la précipitation d'hydroxydes de nombreux ions métalliques peut être déplacée à des pH significativement plus élevés, par addition d'agents chélatants. Cette propriété peut donc être mise à profit pour la préparation de métaux supportés, puisque grâce à la chélation, le précurseur métallique peut rester disponible en solution, à des valeurs de pH où habituellement les phases hydroxydes apparaissent.

En outre, lors de l'évacuation graduelle du solvant au cours du séchage, la viscosité de la solution contenant les espèces métalliques chélatées augmente fortement. En effet, les ligands chélatants provoquent une gélification, conduisant à l'augmentation de la viscosité de la solution. Ce phénomène a une grande influence sur la répartition des espèces actives lors de la phase critique de séchage des supports imprégnés. En effet, la migration du solvant vers la surface externe des grains est non seulement supprimée, mais la formation de gros cristallites d'oxydes métalliques (de l'espèce active) est évitée. L'utilisation de sels précurseurs de type chélate favorise donc la formation de centres actifs hautement dispersés sur le support^{112, 113, 114}.

Ces auteurs ont proposé que les effets bénéfiques de précurseurs métalliques chélatés sont liés à deux phénomènes interdépendants :

1. L'augmentation rapide de la viscosité de la solution lors de l'évaporation du solvant, qui inhibe la redistribution de la solution d'imprégnation durant le séchage et favorise ainsi une distribution uniforme des sites actifs sur le support.

2. Le précurseur métallique chélaté ne conduit pas à de grosses particules d'oxyde métallique cristallisé après calcination, mais plutôt à une phase assimilable à un gel lors du séchage. Le composé qui en résulte est généralement hautement dispersé.

Pechini¹¹⁵ et Marcilly et al¹¹⁶ reconnaissent que l'utilisation de solutions aqueuses d'ions métalliques chélatés (classiquement les citrates), sont des précurseurs adaptés à la formation d'oxydes mixtes homogènes, de taille nanométrique et de stoechiométrie contrôlée. L'ajout d'éthylène glycol ou d'un autre polyalcool à la solution de précurseurs chélatés avant l'étape de calcination, induit une polyestérification, qui conduit à un gel homogène et visqueux dans lequel les ions métalliques sont uniformément répartis. Lors du séchage, l'excès de solvant est évacué et une résine intermédiaire est formée. La calcination de cette résine à température élevée provoque l'élimination des composés organiques résiduels et la formation de la poudre d'oxyde mixte^{115, 117}. Comme le montre Choy et Han¹¹⁸, la présence de ces polyalcools n'est cependant pas nécessaire à la formation de cette phase hautement visqueuse. Le gel visqueux peut être obtenu uniquement après séchage et chauffage de la solution d'ions métalliques chélatés.

Terörde a mesuré l'effet de l'évaporation du solvant sur la viscosité de la solution aqueuse de citrate d'ammonium de fer(III) et de nitrate de fer (III)¹¹⁹. Les résultats sont présentés à la Figure I-16. Chaque concentration mesurée correspond à une étape du processus de séchage : 0% étant la solution de concentration en fer(III) de 0,78 mol/L et 100% étant l'état totalement sec. Il apparaît que la viscosité de la solution de citrate de fer et d'ammonium augmente progressivement lors du séchage et de manière importante, dès 50% de séchage.

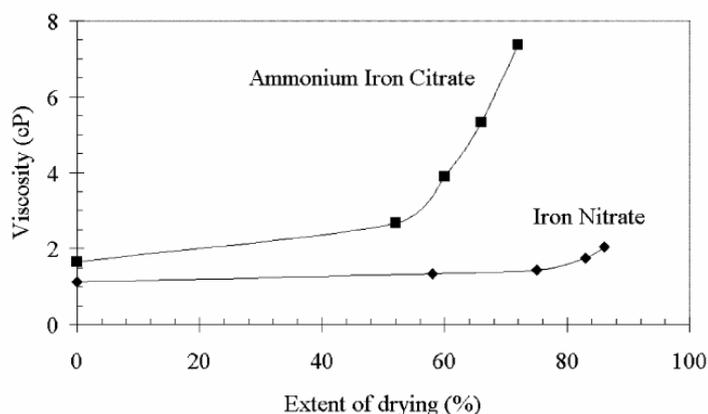


Figure I-16 : Viscosité des solutions de citrate et d'ammonium de fer(III) et de nitrate de fer(III) en fonction du taux de séchage. Le taux de séchage des solutions de départ (0,78mol.L⁻¹) est fixé à 0 %. A 100 % le chélate de fer est totalement sec.

L'utilisation de ces deux solutions d'imprégnation pour la préparation de catalyseurs siliciques contenant du fer (5% massique) conduit à des résultats très différents¹¹⁹. Les supports siliciques utilisés sont des extrudés de silice de 2,1 mm de diamètre, de volume poreux de 0,8 ml.g⁻¹ et de surface spécifique de 44 m².g⁻¹. Les clichés MET indiquent qu'après séchage et calcination, le précurseur citrate de fer conduit à une phase hautement dispersée d'oxyde de fer(III) sur le support (taille de particule de 2 à 5 nm), alors que de gros agrégats d'oxyde de fer (> 200 nm) sont formés en utilisant le précurseur nitrate de fer. Ce résultat s'explique par la différence de viscosité de la solution du précurseur métallique (citrate ou nitrate) durant le séchage.

Par ailleurs, des différences en terme de dispersion de l'espèce active pour un même chélate (EDTA) à différents pH d'imprégnation, ont également été observées par Terorde. Le Tableau I-1 donne les tailles des particules d'oxyde de fer obtenues, en fonction du pH de la solution d'EDTA (de fer).

Tableau I-1 : Tailles de particules après imprégnation sèche d'EDTA de fer et d'ammonium sur un extrudé de silice à différentes valeurs de pH de la solution d'EDTA.

pH de la solution	Homogénéité de la dispersion	Tailles des particules (nm)
5,3	Contour de grains : en "coquille d'œuf" ("eggshell")	5-25
7,1	Contour de grains : en "coquille d'œuf" ("eggshell")	2-25
8,5	Homogène	2-16
10,0	Homogène	5-20

Le pH de la solution contenant le chélate de fer a donc une influence sur la cristallisation du précurseur métallique chélaté. A faible pH, l'anion FeEDTA⁻ prédomine en solution et cristallise plus facilement en NH₄FeEDTA que les espèces anioniques présentes à pH plus élevé. Ce sont majoritairement les espèces FeEDTA(OH)²⁻ et FeEDTA(OH)₂³⁻ qui

cristallisent plus difficilement. Elles conduisent donc à une meilleure dispersion de la phase active après séchage et calcination du support imprégné. A bas pH, la solubilité de NH_4FeEDTA est faible, entraînant la saturation (et donc la cristallisation) rapide de la solution de fer chélaté. Dans ce cas, la taille des particules d'oxydes de fer générées et leur dispersion ne sera pas contrôlée. De l'ensemble de ces résultats, il apparaît que le pH de la solution contenant le chélate joue un rôle très important dans la dispersion finale de la phase active, grâce à la solubilité modulable du chélate métallique.

Afin de décrire l'interaction d'un support avec la solution d'imprégnation, Terörde a entrepris, au cours de sa thèse, une étude modèle afin de mieux comprendre le comportement des solutions d'ions métalliques chélatés au cours de l'imprégnation.

3.3.3.2 Etude modèle de l'imprégnation d'un support par des ions métalliques chélatés

L'étude menée par Terörde avait pour but d'améliorer la dispersion des particules de Fe_2O_3 sur silice (catalyseur Superclaus). En effet, dans un flux de $\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$ (excès d'oxygène), l'oxyde de fer supporté sur la silice est progressivement transformé en sulfate de fer (II) (supporté). Le sulfure d'hydrogène est directement oxydé en soufre élémentaire avec formation d'eau, avec une sélectivité de 99 %. Cependant, pour obtenir de telles performances catalytiques, il est nécessaire que la phase active soit particulièrement dispersée¹²⁰.

Cette étude a été effectuée sur un support modèle non poreux, constitué de "wafer" de silicium (100) et présentant une couche de surface de silice amorphe. Ce support a été préparé selon une procédure décrite par Van Wijk et al¹²¹, impliquant un dépôt de la solution du précurseur de fer par "spincoating" à une vitesse de 4000 tr.min^{-1} . Avant caractérisation, les "wafers" de silicium sont séchés à 60°C puis à 120°C et calcinés à 350°C , température à laquelle les précurseurs métalliques utilisés sont convertis en Fe_2O_3 .

Bien que la structure de la fine couche d'oxyde de surface diffère de celle d'un support réel de silice amorphe, les auteurs les ont supposées comparables. Il a été montré que l'évaporation du solvant lors du séchage peut entraîner un flux capillaire de solution vers l'extérieur des grains dans le cas d'une imprégnation de solides par des sels précurseurs classiques. Cette force capillaire est inexistante dans le cas d'échantillons massiques, mais si le support est en rotation durant le coating et le séchage, les forces centrifuges générées peuvent, d'après les auteurs, se substituer à ces forces capillaires¹²¹.

Lors d'une imprégnation sèche, la teneur en fer finale dans le solide dépend uniquement de la concentration en sel de la solution d'imprégnation, alors qu'en spincoating, la quantité d'espèces métalliques déposée par unité de surface dépend de nombreux autres paramètres, telles que la concentration initiale de la solution de précurseur, la hauteur du film liquide, la viscosité, la densité, la vitesse de rotation et la rampe de température de séchage. De plus, à cause du processus de rotation de la méthode spincoating, une quantité significative de solution de sel précurseur est éjectée du "wafer". Pour ces raisons, la teneur finale en fer déposé par imprégnation, diffère de celle obtenue par spincoating, même si les concentrations des solutions sont identiques.

Le Tableau I-2 résume les résultats de cette étude. La taille des particules d'oxyde de fer générées par calcination, en utilisant des solutions de sels précurseurs classiques (sulfate, chlorure et nitrate de fer) suit la tendance déjà décrite par Van den Brink et al pour les silices extrudées¹¹⁹. Par contre, l'utilisation d'une solution de fer chélaté (citrate) favorise la formation d'un film uniforme, même si la concentration en citrate de fer et d'ammonium est relativement élevée, grâce à la forte viscosité de la solution de fer chélaté.

Tableau I-2 : Résumé des résultats obtenus par spincoating de différents sels en solution.

Précurseur	Concentration (mol.L ⁻¹)	Quantités déposée (x10 ¹⁵ atomes.cm ⁻²)	Taille moyenne des particules (nm)
Sulfate de fer ammonium	7,9 . 10 ⁻⁵	0,06	25
Chlorure de fer	1,26 . 10 ⁻⁴	0,15	15
Nitrate de fer	5,9 . 10 ⁻⁶	0,07	7
Citrate de fer ammonium	8,06 . 10 ⁻³	4,90	-

3.3.3.3 Application aux cas de supports mésoporeux organisés

Récemment, l'utilisation de précurseurs de nickel chélatés, en tant que solution d'imprégnation d'une silice mésoporeuse de type MCM-41, a été décrite par Lensveld et al^{122,123}. Ces auteurs ont montré que l'oxyde de nickel pouvait être dispersé de manière homogène au sein de la silice MCM-41, en utilisant une solution de citrate (de Ni), même si la teneur en Ni engagé est de 10% massique. De plus, la distribution en taille des particules d'oxyde de nickel générées après calcination est plus faible dans le cas des solides préparés avec le précurseur chélaté, que dans le cas de l'utilisation du nitrate de nickel.

En effet, au cours du séchage, la solution de nitrate de nickel a été entraînée vers la surface des grains par le flux de solvant, résultant en la précipitation de gros cristallites d'oxyde de nickel en surface du support mésoporeux. Il n'est cependant pas exclu que l'agglomération de l'oxyde de nickel soit également favorisée par la calcination. Par contre, lorsqu'une solution de nickel chélaté est utilisée pour l'imprégnation, un film (de citrate de nickel) de faible épaisseur reste confiné à l'intérieur des mésopores, probablement grâce à l'augmentation de la viscosité de la solution lors du séchage. La calcination finale du solide favorise une distribution homogène de particules d'oxyde de nickel de petite taille, exclusivement situées dans les mésopores de la silice.

Le Tableau I-3 résume les exemples d'imprégnation aqueuse d'ions métalliques chélatés sur différents supports massiques. A l'exception de nos résultats, seuls Lensveld et al¹²² ont appliqué cette méthode d'imprégnation par les chélates (de Ni) à des supports mésoporeux organisés (MCM-41).

Tableau I-3 : Recensement des éléments imprégnés sur un support sous la forme de complexes chélatés.

Elément	Support	Agent chélatant	Référence
Co	γ -Al ₂ O ₃	EDTA, Citrate	Van de Loosdrecht ¹²⁴
	ZrO ₂	EDTA	Boot ¹²⁵
Cr	SiO ₂	EDTA	Van den Brink ²⁵
Cu	γ -Al ₂ O ₃	EDTA	Tijburg ¹²⁶
	"Wafer" de silicium	Acétate	Van Wijk ¹²⁷
	"Wafer" de silicium	Salicyaldéhyde	Van Wijk ¹²⁸
	SiO ₂	Citrate	E. de Wit ¹²⁶
Fe	SiO ₂	EDTA, Citrate, gluconate	Van den Brink ¹²⁰
La	γ -Al ₂ O ₃	EDTA	Tijburg ¹²⁹
Mn	γ -Al ₂ O ₃	EDTA, Citrate	Van de Kleut ¹²⁶
	ZrO ₂	EDTA	Boot, ¹²⁵
Ni	SiO ₂	Citrate	Takahashi ¹³⁰
	MCM-41	Citrate	Lensveld ¹³¹
	SiO ₂	EDTA	Van Yperen ¹²⁶
Sn	α -Al ₂ O ₃	EDTA, Citrate, formiate	Meima ¹³²
Zn	SiO ₂	Citrate	Terörde ¹³³
Zr	α -Al ₂ O ₃	Citrate	E. Stobbe ¹²⁶

3.4 Préparation d'alumines contenant du fer

Comparativement aux silices mésoporeuses contenant du fer, peu d'exemples de préparation d'alumines au fer ont été décrits dans la bibliographie. Les quelques cas cités concernent essentiellement l'utilisation d'alumines commerciales pour le dépôt ultérieur d'espèces fer et aucun exemple ne relate la synthèse d'alumines mésoporeuses contenant du fer.

Saito et al¹³⁴ ont élaboré une alumine au fer par co-précipitation de nitrate de fer et d'aluminium en présence de Na₂CO₃ en milieu aqueux. La poudre calcinée à 750°C est active en déshydrogénation de l'éthylbenzène. Cependant, aucun détail n'est mentionné concernant la caractérisation du solide.

Navarro et al¹³⁵ ont effectué des imprégnations aqueuses (voie humide) de nitrate de fer sur une alumine commerciale Puralox Condea (200 m².g⁻¹) pour la préparation de nanotubes de carbone de diamètre contrôlé. Les auteurs ont fait varier la teneur de fer introduit (2 et 5% massique), afin d'obtenir des particules de fer dispersées et de taille homogène. Malheureusement, les auteurs n'ont fourni aucun résultat à ce sujet.

Des catalyseurs à base de fer (dopés au cuivre et au potassium) déposés sur alumine (Discovery Chemicals) ont également été préparés par O'Brien et al.¹³⁶, par imprégnation dans l'éthanol à chaud (70°C) en présence de nitrate de fer, et testés dans la réaction de Fischer-Tropsch. Des imprégnations successives sans calcination intermédiaire ont permis d'obtenir un solide contenant une teneur massique en fer de 21 à 23%. La diffraction de rayons X confirme la présence de la phase cristalline de α -Fe₂O₃ en surface de l'alumine. A nouveau, les auteurs n'ont pas fourni de détails sur la taille de ces particules.

Suo et al.¹³⁷ ont imprégné une alumine γ par du nitrate de fer en milieu aqueux. Le solide obtenu a été uniquement séché à 120°C avant de subir une réduction sous hydrogène à 500°C. Le catalyseur résultant a été comparé à d'autres catalyseurs de type Fe-TiO₂ et Fe-ZrO₂ en hydrogénation du CO₂. A nouveau, peu de résultats de caractérisation ont été décrits dans cette publication.

De l'oxyde de fer en interaction forte avec la surface d'une alumine amorphe ou cristalline a été préparé par voie sonochimique par Zhong et al.¹³⁸. Cette voie de synthèse atypique favorise le dépôt de fer métallique en surface de l'alumine par imprégnation de pentacarbonyle de fer Fe⁰(CO)₅ dans la décaline (les fonctions carbonyles étant éliminées lors de la sonication). L'oxydation ultérieure des composés à 400 ou 550°C sous argon entraîne la formation de particules d'oxyde de fer Fe₂O₃ en interaction forte avec le support et dont la taille diffère selon la nature de l'alumine (amorphe ou cristallisée). En effet, des particules d'hématite comprises entre 10 et 20 nm sont obtenues en présence de l'alumine amorphe et des particules plus petites (1 à 10 nm), mais n'adhérant pas au support, sont générées en présence d'une alumine γ . Le suivi en DRX de la formation des oxydes de fer (γ -Fe₂O₃ et α -Fe₂O₃) met en évidence des différences d'interactions entre le fer et l'alumine selon l'état de cristallinité de cette dernière.

D'après les auteurs, une forte interaction entre l'oxyde de fer déposé et l'alumine limiterait l'agglomération de particules d'oxydes de fer, classiquement observée lors de la transformation de la phase γ -Fe₂O₃ en α -Fe₂O₃ durant une élévation de température¹³⁹. Il est intéressant de noter que les interactions entre les oxydes de fer et l'alumine sont moins importantes sur une alumine γ que sur une alumine amorphe.

Cubeiro et al.¹⁴⁰ ont préparé, selon différentes procédures, plusieurs catalyseurs à base de fer supportés (~19% massique) sur alumine γ (215 m².g⁻¹) dopée au potassium pour l'hydrogénation de CO_x (x=1,2). Un premier solide a été préparé par imprégnation sèche de nitrate de fer, suivie d'un séchage à 150°C pendant 2h. Un second catalyseur est obtenu par précipitation de nitrate de fer en présence d'une solution de NH₄OH jusqu'à l'obtention d'un pH égal à 6. L'eau est ensuite évaporée à 60°C pendant 16h et le solide est séché. Enfin, un dernier catalyseur est obtenu par calcination du mélange mécanique de citrate de fer et de l'alumine γ . Les auteurs observent une diminution systématique de la surface spécifique des catalyseurs obtenus par rapport au support seul. Les catalyseurs préparés par imprégnation et par précipitation perdent respectivement 20% et 25% de surface spécifique. L'observation par MET-EDX indique l'existence d'une distribution très hétérogène de particules d'oxydes de fer de taille comprise entre 10 et 70 nm pour le solide préparé par imprégnation et entre 5 et 40 nm pour le composé obtenu par précipitation. De plus, l'interprétation des résultats

catalytiques tend à montrer que l'interaction entre le fer et l'alumine est plus forte lorsque le solide est obtenu par imprégnation.

Très récemment, Lim et al¹⁴¹ ont décrit une voie de synthèse consistant à générer des nanoparticules de fer sur une couche d'alumine tapissant la surface interne des mésopores de la silice mésoporeuse SBA-15. Le support silicique SBA-15 a subi dans un premier temps une série de 3 cycles d'imprégnation voie humide par une solution de chlorure d'aluminium, afin d'atteindre un rapport molaire Si/Al de 3. L'incorporation en 3 étapes de l'alumine dans les mésopores de la silice permet d'éviter une agglomération de celle-ci, en assurant une meilleure homogénéité de la couche. Finalement, le composite alumine-silice mésoporeuse est imprégné par une solution de FeCl₃, séché et calciné. A titre de comparaison, une silice SBA-15 sans dépôt d'alumine à l'intérieur des canaux a également été imprégnée par le chlorure de fer. Tous les solides contiennent 12% massique de fer. La caractérisation de ces matériaux par DRX, MET et adsorption d'azote confirme que la couche d'alumine en surface interne des mésopores de la silice est relativement homogène (absence d'agrégat). De plus, les espèces fer semblent être dispersées de manière homogène sur la couche d'alumine, comme le suggère l'absence de particules visibles. Dans le cas de la silice imprégnée uniquement par le chlorure de fer, les particules d'oxyde de fer Fe₂O₃ (hématite) obtenues après calcination sont présentes dans les canaux, mais majoritairement en surface externe des grains (taille comprise entre 20 et 60 nm). Cette voie de synthèse permet de favoriser une dispersion accrue de l'oxyde de fer au sein de la silice mésoporeuse organisée. Cependant la structure silicique est altérée lors du dépôt de l'alumine, entraînant une diminution importante de la surface spécifique (143 m².g⁻¹ au lieu de 661 m².g⁻¹), du volume et du diamètre poreux.

Il ressort de l'ensemble de ces travaux, qu'à l'exception des récents résultats de l'équipe de Lim et al¹⁴¹, les méthodes de préparation d'alumine contenant du fer ne permettent pas de conduire à des particules d'oxyde de fer dispersées et de taille contrôlée (nanométrique).

4 Application catalytiques des solides poreux à base de fer

4.1 Décomposition de N₂O en phase gaz

L'oxyde nitreux n'est pas seulement une source importante d'oxyde d'azote portant atteinte à la couche d'ozone, mais également un gaz à effet de serre, dont le potentiel de réchauffement global est environ 300 fois plus important que pour le CO₂^{142,143,144}. Il est principalement rejeté dans l'atmosphère en tant qu'effluent gazeux (déchet) des unités de production d'acide nitrique et d'acide adipique^{145, 146}. Il est donc essentiel de développer des catalyseurs hétérogènes efficaces pour le traitement de ces effluents. Il a ainsi été montré que le fer supporté sur des solides micro- et mésoporeux présente une activité pour la décomposition de ce polluant en phase gaz.

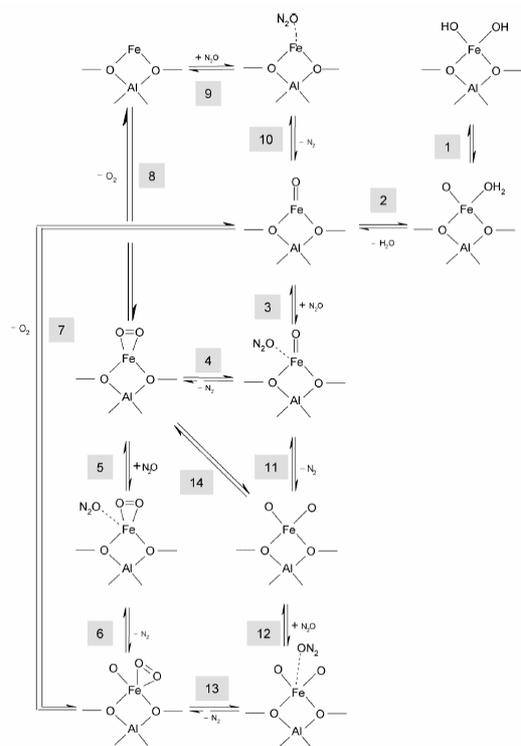
Décomposition de N₂O sur zéolithes au fer :

La décomposition catalytique de N₂O en N₂ et O₂ a été étudiée en présence de zéolithes au fer. Centi et al¹⁴⁴ et Pérez-Ramirez et al^{145,146} ont montré que ce type de catalyseur présente une très bonne activité et stabilité en décomposition de l'oxyde nitreux en présence d'O₂, d'H₂O, de NO et de SO₂. Ces composés sont en effet présents dans les effluents gazeux de N₂O et peuvent limiter l'efficacité et la durée de vie des catalyseurs.

L'état du fer dans une zéolithe Fe-ZSM-5 dépend essentiellement de la méthode de préparation, de la quantité de fer introduite (rapport Fe/Al) et du prétraitement du support. Il est généralement admis que les ions fer en coordination tétraédrique dans la charpente de la zéolithe, ainsi que des particules d'oxyde de fer en surface externe du cristal zéolithique sont inactives pour la décomposition de N₂O.

Ainsi, une préparation rigoureuse de Fe-ZSM-5 par échange ionique en phase gaz (dépôt chimique en phase vapeur de FeCl₃) permet de limiter la formation d'oxyde FeO_x et d'augmenter la dispersion des espèces fer. La caractérisation par EXAFS de ces solides préparés par CVD a démontré l'existence d'espèces pontées dimériques oxo/hydroxyl^{147,148,149} et d'espèces monomériques en position d'échange dans les canaux de la ZSM-5^{20, 150, 151}. D'autres auteurs ont mis en évidence que la présence de ces espèces fer monomériques (en position d'échange), même en quantité minoritaire, sont actives pour la réduction de NO_x^{152,153} ou pour la décomposition du N₂O^{154,155}.

En fonction de ces résultats, Heyden et al¹⁵⁶ ont proposé un modèle cinétique de la décomposition de N₂O en présence d'une zéolithe Fe-ZSM-5 contenant des espèces fer monomériques. Ce modèle permet également d'expliquer la désactivation des sites actifs par empoisonnement en présence d'eau. Le schéma réactionnel proposé est présenté en Figure I-17.



1. $Z^- [FeO]^+(OH_2) \leftrightarrow Z^- [Fe(OH)_2]^+$
2. $Z^- [FeO]^+ + H_2O(g) \leftrightarrow Z^- [FeO]^+(OH_2)$
3. $Z^- [FeO]^+ + N_2O(g) \leftrightarrow Z^- [FeO]^+(ON_2)$
4. $Z^- [FeO]^+(ON_2) \leftrightarrow Z^- [FeO_2]^+ + N_2(g)$
5. $Z^- [FeO_2]^+ + N_2O(g) \leftrightarrow Z^- [FeO_2]^+(ON_2)$
6. $Z^- [FeO_2]^+(ON_2) \leftrightarrow Z^- [O_2FeO]^+ + N_2(g)$
7. $Z^- [O_2FeO]^+ \leftrightarrow Z^- [FeO]^+ + O_2(g) \text{ E}$
8. $Z^- [FeO_2]^+ \leftrightarrow Z^- [Fe]^+ + O_2(g)$
9. $Z^- [Fe]^+ + N_2O(g) \leftrightarrow Z^- [Fe]^+(ON_2)$
10. $Z^- [Fe]^+(ON_2) \leftrightarrow Z^- [FeO]^+ + N_2(g)$
11. $Z^- [FeO]^+(ON_2) \leftrightarrow Z^- [OFeO]^+ + N_2(g)$
12. $Z^- [OFeO]^+ + N_2O(g) \leftrightarrow Z^- [OFeO]^+(ON_2)$
13. $Z^- [OFeO]^+(ON_2) \leftrightarrow Z^- [O_2FeO]^+ + N_2(g)$
14. $Z^- [FeO_2]^+ \leftrightarrow Z^- [OFeO]^+$

Figure I-17 : Schéma réactionnel de la dissociation de N_2O sur les espèces fer oxo et empoisonnement des sites fer isolés par des molécules d'eau ¹⁵⁶.

Décomposition de N_2O sur silices au fer :

De nombreuses zéolithes (ZSM-5, Y ou bêta) ont donc été utilisées comme support catalytique pour la décomposition de N_2O . Cependant les solides mésoporeux constituent également un support intéressant pour la dispersion d'oxydes métalliques, grâce à leur bonne accessibilité, leur taille de pores uniforme et leur grande surface spécifique. Ainsi, des catalyseurs à base de Fe supporté ou introduit par synthèse directe sur silice mésoporeuse de type MCM-41 ont été utilisés pour la décomposition de N_2O ¹⁵⁷. Toutefois, ces catalyseurs ne développent une activité catalytique qu'à partir de 500°C.

Des catalyseurs à base de fer, ruthénium ou rhodium supportés sur silice mésoporeuse Al-SBA-15 ont été préparés par échange ionique, imprégnation ou précipitation, par l'équipe de Xu et al¹⁵⁸. Pour une même quantité d'un élément, l'activité catalytique décroît selon l'ordre suivant : $Rh > Ru > Fe$. La Figure I-18 indique que le catalyseur préparé par imprégnation de Rh sur Al-SBA-15 présente les meilleures performances. Cependant, seulement 10% de conversion de N_2O sont obtenus à la température de 600°C en présence du catalyseur Fe-SBA-15.

En conclusion, les solides silicieux mésoporeux contenant du fer sont moins actifs que leurs analogues zéolithiques.

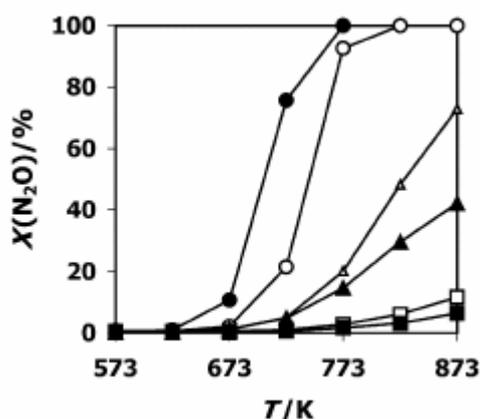


Figure I-18 : Décomposition de N_2O en présence de catalyseurs à base de Rh, Ru ou Fe sur Al-SBA-15, préparés par imprégnation (imp) ou par échange ionique (ei) selon¹⁵⁸ (●) 1% Rh/Al-SBA-imp, (○) 1% Rh-Al-SBA-ei, (Δ) 1% Ru-Al-SBA-ei, (▲) 1% Ru/Al-SBA-imp, (□) 1% Fe-Al-SBA-ei, (■) 1% Fe/Al-SBA-imp.

4.2 Réactions d'oxydation catalysées en milieu aqueux

La diversité des polluants présents dans les eaux et leurs degrés de dégradation après traitement, a amené le développement de plusieurs techniques d'oxydation, afin de répondre à chaque type de pollution. Différentes voies sont applicables selon le type d'effluent à traiter, le volume, le coût et l'efficacité du traitement.

L'oxydation par voie humide est connue depuis le début du siècle. Il s'agit de la réaction en phase liquide entre un composé organique et un oxydant tel que l'oxygène ou l'air (OVH), ou le peroxyde d'hydrogène (OVHP). Ce procédé permet de traiter des effluents trop dilués pour être incinérés ou trop concentrés pour un traitement biologique. Contrairement à d'autres procédés, l'oxydation par voie humide ne produit pas de NO_x , SO_x , HCl et poussières, mais elle nécessite toutefois des températures et des pressions très élevées¹⁵⁹.

Les procédés d'oxydation par voie humide peuvent être catalytiques ou non. Cependant, pour augmenter le taux de conversion tout en rendant les conditions de travail plus douces, on fait généralement appel à la catalyse.

Contrairement à l'OVH, l'OVHC offre l'avantage d'une demande énergétique inférieure et d'une meilleure efficacité en oxydation. On distingue essentiellement deux types de procédés catalytiques :

- La **catalyse homogène**, où le catalyseur est introduit sous forme de sels métalliques dissous dans le milieu réactionnel. Cependant, le recyclage des catalyseurs homogènes représente la difficulté majeure de l'utilisation de ce procédé.
- La **catalyse hétérogène** est basée sur l'utilisation de catalyseurs solides et facilite ainsi la récupération des solides en fin de traitement. Toutefois, la stabilité des catalyseurs au sein du milieu réactionnel constitue le point crucial à maîtriser.

Dans ce procédé de catalyse hétérogène, le mécanisme généralement admis est une oxydation radicalaire en chaîne, pour laquelle l'insertion de l'oxygène se produit par couplage avec un radical de propagation R° . En absence d'initiateur, la formation du radical R° par interaction directe de l'oxygène avec la liaison C-H la plus vulnérable du substrat organique, est initiée thermiquement¹⁶⁰. L'initiation est suivie d'une étape de propagation en chaîne, au cours de laquelle on assiste à la formation d'hydroperoxydes, selon le schéma réactionnel suivant :



La phase d'initiation (première réaction) constitue alors l'étape limitante, défavorable thermodynamiquement à basse température. En revanche, la première étape de propagation (troisième réaction) est extrêmement rapide.

4.3 Le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène a été choisi comme agent oxydant pour son important pouvoir oxydant, même à température ambiante. Sa décomposition peut en effet entraîner la formation de radicaux hydroxyles (OH°) qui ont un potentiel d'oxydation plus élevé. Nous verrons dans ce chapitre quelques-unes de ses caractéristiques et comment il peut être activé pour augmenter son efficacité.

4.3.1 Réactivité du peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène a été découvert en 1818 par Thénard. Sa décomposition ionique selon la réaction suivante est due à son caractère acide faible :



Cette décomposition naturelle du peroxyde d'hydrogène va dépendre du pH du milieu dans lequel il se trouve.

4.3.1.1 Réactivité du peroxyde d'hydrogène en milieu basique

En milieu basique, le peroxyde d'hydrogène réagit avec les ions hydroxyles présents pour former l'anion perhydroxyde (HO_2^-).



Cet anion, très réactif, réagit avec les substrats possédant des centres électrophiles. En absence de substrat, HO_2^- oxyde une deuxième molécule de peroxyde d'hydrogène selon :



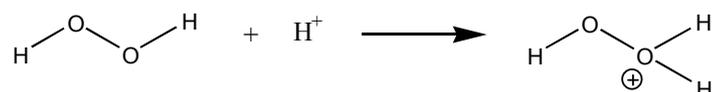
d'où une très grande instabilité du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin.

4.3.1.2 Réactivité du peroxyde d'hydrogène en milieu acide

Par contre en milieu acide, le peroxyde d'hydrogène est plus stable grâce à l'équilibre suivant déplacé vers la gauche :



La solvation d'un proton par la molécule de peroxyde d'hydrogène conduit à une structure oxonium ayant un caractère électrophile très marqué¹⁶¹.



Quand le milieu réactionnel contient un substrat plus nucléophile que le peroxyde d'hydrogène (acide, alcool, cétone), le substrat est protoné. Il se forme donc un nouvel intermédiaire électrophile qui va réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour former des composés peroxy (peracides, hydroperoxydes), ayant un pouvoir oxydant plus ou moins fort que le peroxyde d'hydrogène, suivant le composé formé.

La décomposition du peroxyde d'hydrogène peut se faire de façon hétérolytique comme nous venons de le voir, ou bien homolytique avec formation de radicaux perhydroxyle (HO_2°) ou hydroxyle (HO°), qui ont un pouvoir oxydant supérieur à celui du peroxyde d'hydrogène (2,8 V/ENH pour HO°) (Figure I-19).

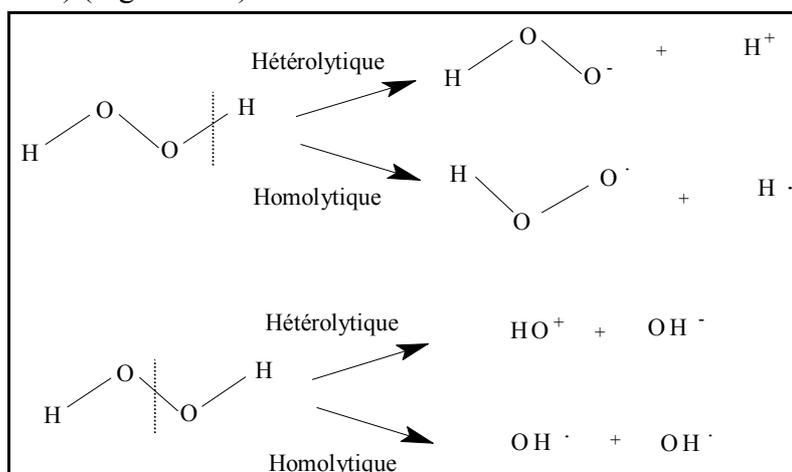


Figure I-19 : Ruptures homolytique et hétérolytique des liaisons du peroxyde d'hydrogène.

Pour favoriser la décomposition du peroxyde d'hydrogène de façon homolytique, celui-ci peut être activé, par un autre oxydant comme l'ozone¹⁶², par un rayonnement UV¹⁶³ ou par des espèces métalliques.

4.3.2 Activation du peroxyde d'hydrogène par des espèces métalliques

Le peroxyde d'hydrogène, amphotère d'oxydo-réduction, peut être décomposé selon les réactions suivantes en fonction des propriétés oxydo-réductrices d'un métal M.



Pour un métal de haut degré d'oxydation (Pb^{IV} , Ce^{IV} , Ag^{II} , Tl^{III}), la première réaction va prédominer. Pour des métaux de faible degré d'oxydation (Cr^{II} , Cu^{I} , Ti^{III} , V^{III}), c'est la seconde qui sera favorisée. Pour les métaux ayant deux états d'oxydation de même stabilité, les deux réactions vont avoir lieu, donnant naissance à une véritable décomposition catalytique, c'est le cas notamment pour le fer.

L'activation du peroxyde d'hydrogène par un sel de fer(II) est connu depuis plus de 100 ans. En effet, Fenton en 1894 utilisait ce système catalytique, $[\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2]$ connu maintenant sous le terme de réactif de Fenton, pour oxyder l'acide maléique^{164,165}.

4.4 Oxydation par H_2O_2 en catalyse homogène – Réactif de Fenton

Ce réactif est un agent oxydant très puissant pour un certain nombre de composés comme les alcools et cétones, le benzène, le nitrobenzène et les phénols. Son efficacité dépend d'un certain nombre de paramètres, comme la concentration en réactifs, le pH et la température.

4.4.1 Influence de différents paramètres

- Influence des concentrations initiales en réactifs

La vitesse d'oxydation des composés organiques augmente avec les concentrations initiales en Fe^{2+} et H_2O_2 . Pour un large excès de peroxyde d'hydrogène, les ions ferreux sont rapidement oxydés par le peroxyde d'hydrogène en début de réaction. La vitesse d'oxydation des composés organiques est donc très rapide, tant que les réactifs ne sont pas en concentration limitante. Lorsque tout le fer ferreux est oxydé en fer ferrique, la décomposition du peroxyde d'hydrogène est contrôlée par sa réaction avec Fe^{3+} , qui est beaucoup plus lente que celle avec Fe^{2+} .

- Influence du pH :

Eisenhauer¹⁶⁶ démontre que l'oxydation du phénol par le réactif de Fenton passe par un maximum d'activité à des pH compris entre 3 et 4. A ces valeurs de pH, le fer ferreux est essentiellement présent sous sa forme ionique Fe^{2+} .

- Influence de la température

Le réactif de Fenton a été jusqu'à présent utilisé à température ambiante. Mais, Koubek¹⁶⁷ constate une meilleure activité du système $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ à 125°C, bien que le peroxyde d'hydrogène se décompose plus vite en oxygène moléculaire (décomposition parasite) à haute température. Striolo et coll.¹⁶⁸ définissent une zone optimale de température entre 100 et 150°C, caractérisée par un excellent abattement du COT, et valable pour une grande variété de composés. L'élévation de la température associée à une pressurisation du réacteur pour maintenir la phase liquide, constitue une voie prometteuse pour la dégradation des composés réfractaires à température ambiante. Ceci a donné naissance à un nouveau procédé, le procédé

WPO (Wet Peroxide Oxidation), permettant le traitement d'effluents non biodégradables, toxiques et pouvant contenir des métaux lourds, dont la demande chimique en oxygène (DCO) est comprise entre 0,5 et 15 g.L⁻¹. Striolo et coll. ont essayé d'oxyder différents effluents contenant des composés organo-chlorés, azotés, phosphorés et soufrés grâce à ce nouveau procédé et transforment les composés carbonés en dioxyde de carbone avec un rendement d'environ 90%. Une unité mobile, de capacité de traitement 5 m³.h⁻¹, a même été réalisée¹⁶⁹, en utilisant comme catalyseur un mélange de métaux Fe/Cu ou Fe/Cu/Mn (conditions : pH = 3, P < 6 bars, T = 100-130°C, H₂O₂ ajouté en continu).

Le réactif de Fenton peut être utilisé pour l'oxydation d'effluents industriels¹⁷⁰ avec un rapport molaire de [H₂O₂] / [Fe] = 10 à 50 et un pH de l'ordre de 3. Plusieurs brevets, utilisant le réactif de Fenton pour traiter des effluents aqueux, ont été déposés^{171, 172, 173, 174}.

- Influence des coordinats du fer

Le fer dans l'environnement et dans les milieux biologiques est souvent présent sous forme de complexes et de chélates, ce qui peut interférer avec la réaction d'oxydation. En effet, par exemple, les ions oxalates et/ou carboxylates augmentent fortement la réaction d'oxydation du Fe²⁺ par le peroxyde d'hydrogène¹⁷⁵. Ces ligands favorisent ou défavorisent, par complexation du fer, les réactions d'oxydo-réduction et modifient les potentiels d'oxydation du couple Fe³⁺/Fe²⁺.

A titre d'exemple, l'inconvénient majeur des catalyseurs organométalliques est, d'après Clerici¹⁷⁶, l'instabilité chimique des ligands organiques dans des conditions oxydantes. Une dégradation compétitive de ligand porphyrine a en effet été observée.

4.4.2 Système Fe^{III}/H₂O₂ (pseudo-Fenton)

Un certain nombre d'auteurs¹⁷⁷⁻¹⁸¹ utilisent le fer ferrique plutôt que le fer ferreux lors de la réaction d'oxydation catalytique avec le peroxyde d'hydrogène. De plus, Grigoropoulou et Philippopoulos¹⁷⁸ montrent qu'un sel de fer ferrique est plus actif en oxydation du phénol qu'un sel de fer ferreux, indépendamment de la nature des anions. Schumb et al¹⁷⁹ signalent que la décomposition du peroxyde d'hydrogène par du fer ferrique passe par un maximum à pH 3,5 et l'attribuent à l'hydrolyse du catalyseur, pour former une surface active colloïdale, au contact du peroxyde d'hydrogène en solution. A des pH supérieurs à 3,6, la diminution de la décomposition du peroxyde d'hydrogène est due à la coagulation des colloïdes de fer ferrique

Cependant, l'hydrolyse du fer ferrique est plus importante que celle du fer ferreux. A pH 1-2, il se transforme en [Fe^{III}OH]²⁺, puis en [Fe^{III}(OH)₂]⁺ à pH = 4, avant sa forme insoluble Fe^{III}(OH)₃ à pH 5. La solubilité du fer ferrique est ainsi plus faible que celle du fer ferreux et les concentrations en espèces dissoutes ne sont véritablement significatives que pour des pH inférieurs à 3,5¹⁸⁰. Sous un flux d'oxygène, les ions Fe²⁺ sont rapidement oxydés en Fe³⁺. Aussi lors de réactions d'oxydation par le réactif de Fenton, à pH acide, les deux formes ioniques du fer sont présentes dans le milieu. Par contre, la réaction de régénération des ions Fe²⁺ à partir de Fe³⁺ est lente¹⁸¹.

4.4.3 Autres systèmes

On parle de procédé photo-Fenton^{182, 183, 184, 185, 186} lorsque la dégradation des polluants organiques, par le système de Fenton, est accélérée par irradiation avec de la lumière UV-VIS.

Une autre voie permettant de générer des radicaux HO° est la voie électrochimique, par oxydation anodique ou électrooxydation^{187, 188, 189, 190}. Il s'agit du procédé électro-Fenton.

Le procédé photoélectro-Fenton utilise en plus un rayonnement UV pour augmenter la concentration en Fe²⁺ régénérés à partir des Fe³⁺.

4.4.4 Les limites des procédés Fenton et apparentés

Al-Hayek¹⁹¹ a montré que l'action du réactif de Fenton se limite d'une part, aux composés réactifs vis-à-vis des radicaux hydroxyles et, d'autre part, à la présence de fer ferreux dans le milieu. D'après lui, les composés oxydables sont des composés organiques susceptibles de former des intermédiaires réactionnels, capables de régénérer le fer ferrique en fer ferreux. C'est le cas du phénol, dont les premiers intermédiaires sont le catéchol et l'hydroquinone (voir le schéma réactionnel complet d'oxydation à la Figure I-20. Les composés réfractaires sont des composés organiques saturés qui ne réagissent pas avec les radicaux HO°, des composés organiques (acides carboxyliques, alcools) dont l'oxydation est possible mais qui ne régénèrent que très lentement le fer ferreux, ou encore des composés organiques peu enclins à produire des intermédiaires réducteurs.

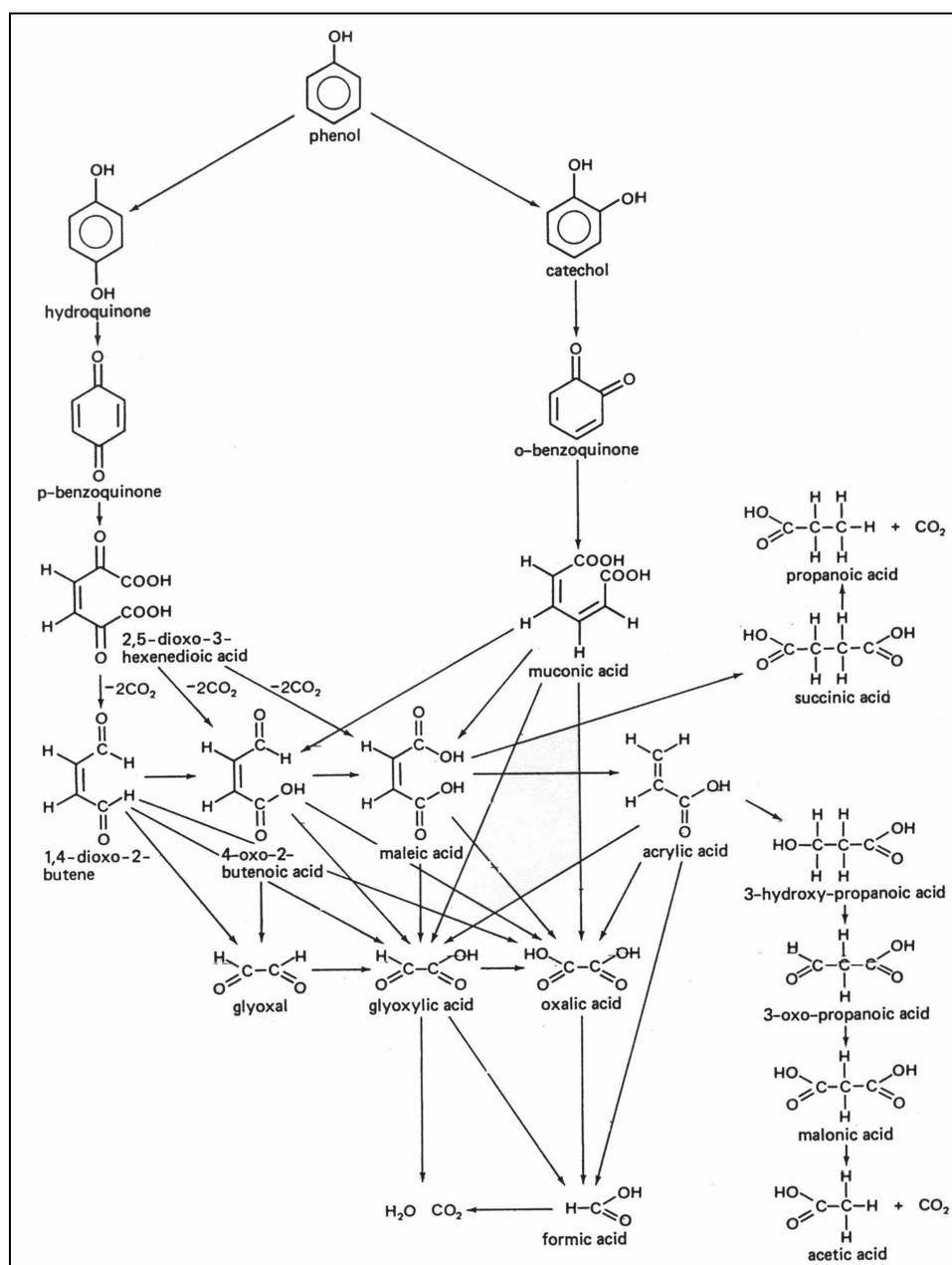


Figure I-20 : Mécanisme réactionnel proposé pour l'oxydation non catalysée du phénol par l'oxygène moléculaire¹⁹².

4.5 Oxydation par H₂O₂ en catalyse hétérogène

4.5.1 Oxydation en présence de systèmes biomimétiques supportés

Sorokin et Meunier¹⁹³ ont identifié un chemin réactionnel pour la biotransformation des composés aromatiques polychlorés par des micro-organismes. Il s'agit d'une voie oxydante catalysée par des peroxydases (ex. ligninases) ou les monooxygénases (ex. méthane monooxygénases, cytochrome P-450). Afin de pallier à la lenteur de cette voie d'oxydation (un cycle catalytique toutes les 8 à 9 heures), des catalyseurs chimiques biomimétiques, comme les métalloporphyrines solubles, ont été utilisés. Mais, en raison de limitations, liées

à la faible activité de ce système catalytique avec le peroxyde d'hydrogène et le faible rendement de production de ces catalyseurs, les auteurs préconisent l'utilisation de métallophthalocyanines. Les performances de ces catalyseurs sont en outre améliorées par stabilisation sur un support insoluble comme les résines échangeuses d'ions (résines polyvinylbenzène). Ainsi, 93 % de 2,4,6-trichlorophénol sont convertis en une heure de réaction à pH 7 en présence de 1 % de complexe de 2,9,16,23-tétrasulfophtalocyanine de fer supporté sur la résine. De plus, ce catalyseur hétérogène est stable (aucun relargage de phthalocyanine n'a été détecté), facilement recyclé et réutilisable sans perte notable d'activité.

4.5.2 Oxydation en présence d'argiles pontées

Les argiles, utilisées depuis 1915 comme catalyseurs, présentent un grand intérêt de part leur abondance, leur capacité d'échange et d'insertion d'ions métalliques ou d'espèces polymériques simples ou mixtes. Ainsi, le pontage des argiles consiste à introduire, par échange cationique, entre les feuillets du silicate lamellaire, des espèces polymériques cationiques d'une taille suffisante, pour augmenter cet espace interfoliaire de 6 à 18 Å. Le polymère cationique le plus étudié et le mieux défini est le polymère hydroxyaluminique "Al₁₃"^{194, 195, 196, 197, 198}, de formule [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺.

A titre d'exemple, Abdellaoui¹⁹⁹ a étudié l'activité catalytique de différentes argiles naturelles (smectites et montmorillonites) ou synthétiques (laponite), pontées par des espèces aluminiques (Al₁₃) ou mixtes (Al-Cu) et (Al-Fe), dans l'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène, à température ambiante et pression atmosphérique. Les argiles pontées par les espèces (Al-Fe)²⁰⁰ conduisent à l'élimination totale du phénol avec un abattement de COT de 90 % et se sont révélées nettement plus actives que celles pontées par les espèces (Al-Cu)²⁰¹. Abdellaoui¹⁹⁹ a également démontré l'effet bénéfique de l'oxygène ajouté au peroxyde d'hydrogène sur la vitesse d'élimination du phénol et d'abattement du COT, sans toutefois en augmenter la valeur maximale.

Cette étude a été poursuivie par Guélou²⁰² en présence du même système catalytique à base de (Al-Fe), dans le but d'améliorer les performances des solides, pour les utiliser ensuite dans un procédé continu d'oxydation. Il a ainsi montré que le pH influence la réaction d'oxydation, en limitant la lixiviation du fer et en favorisant une meilleure conversion du phénol, au pH optimum de 3,7. A cette valeur de pH, la production de radicaux, déterminée par RPE liquide, est maximale, suggérant une corrélation entre la quantité de radicaux produits et l'activité catalytique de décomposition du phénol par H₂O₂. L'identification des espèces actives responsables de l'oxydation des composés organiques a été réalisée RPE, en utilisant un piègeur de radicaux, le DMPO, capable de former un adduit radicalaire, détectable par cette technique. Cette méthode a ainsi permis de prouver la formation de radicaux hydroxyles, par réaction entre les catalyseurs solides et le peroxyde d'hydrogène. Par ailleurs, la caractérisation des sites actifs des argiles pontées a été effectuée par diverses techniques spectroscopiques (IR, Mössbauer, RPE). Il a été montré que les espèces fer isolées, ajoutées lors du pontage, sont les plus actives vis-à-vis de l'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène.

4.5.3 Oxydation en présence de métaux supportés sur silice amorphe et cristalline

Métaux supportés sur silice poreuse (amorphe)

Salem et coll.²⁰³ ont étudié la cinétique de décomposition du peroxyde d'hydrogène sur des catalyseurs constitués d'un complexe de métal de transition (Cu(II) et Co(II)) supporté sur silice-alumine. Un complexe de métal de transition est plus stable avec les ligands les plus basiques (par exemple diéthylamine). Plus le complexe est stable, plus son énergie de formation est faible et plus son affinité à réagir avec le peroxyde d'hydrogène sera grande. L'espèce active semble être un complexe métal-peroxo formé en début de réaction.

Liu et coll.²⁰⁴ ont proposé d'utiliser la silice de type MCM-41 en tant que support pour le fer(II)-8-quinolinol, pour l'hydroxylation du phénol par le peroxyde d'hydrogène. L'activité de ce catalyseur est deux fois plus importante que celle du complexe non supporté, en raison de la densité importante de sites actifs dans les canaux de la silice mésoporeuse. Ce catalyseur présente une très bonne stabilité, puisque après 10 tests successifs, la conversion du phénol vaut encore 85 % de la valeur initiale.

Très récemment¹⁴¹ l'imprégnation d'un sel de fer (FeCl_3) sur une silice SBA-15, dont les mésopores sont enrobés d'une couche d'alumine (FeAl-SBA15), a conduit à la formation de nanoparticules d'oxyde de fer dispersées. Ce solide a été testé en oxydation du colorant RB5 (Reactive Black 5) par le peroxyde d'hydrogène et comparé à son analogue silicique (Fe-SBA15). Comme l'indique la Figure I-21, l'activité du catalyseur FeAl-SBA15 est très élevée, contrairement à celle du solide Fe-SiO_2 , qui présente de grosses particules d'oxyde de fer en surface des mésopores. Les auteurs interprètent cette différence en terme d'une excellente dispersion des particules d'oxyde de fer au sein du support contenant l'aluminium, et d'un effet bénéfique des propriétés électroniques de l'aluminium sur le transfert d'électrons nécessaire à la réversibilité du cycle redox $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$.

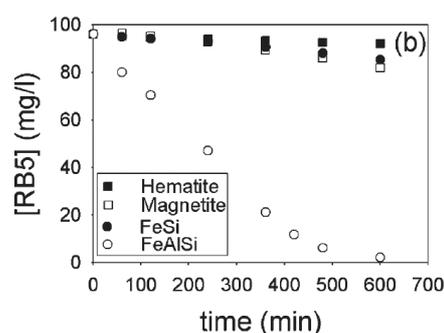


Figure I-21 : Dégradation du RB5 en présence de (□) magnétite, (■) hématite, (●) Fe-SBA15, and (○) FeAl-SBA15¹⁴¹.

Une série de catalyseurs de type Fe-SBA-15 ont été élaborés par l'équipe de Molina^{205, 206, 207} par co-condensation de la source de silice et de Fe^{3+} (synthèse directe), pour la réaction de photo-oxydation du phénol en présence de H_2O_2 . Après le traitement en autoclave à 110°C en condition acide, différents ajustements de pH ont été effectués dans les suspensions avant de réaliser un second traitement hydrothermal.

Ces études révèlent que la résistance du fer à la lixiviation est influencée par le pH du milieu réactionnel, mais aussi par la nature et l'environnement des espèces fer au sein de la silice mésoporeuse (tableau I-4). Dans le cas des solides mésoporeux ayant subi un ajustement de pH, la concentration en espèces fer en fin de réaction est inférieure à 4 ppm. Il apparaît également que les échantillons contenant majoritairement des espèces fer isolées (solides D-1 ou Am), sont très sensibles à la lixiviation par rapport aux solides contenant des phases oxydes de fer amorphes ou cristallisés (D-2 et D-3). Ceux-ci constituent donc des catalyseurs actifs pour la photo-oxydation du phénol mais ne conduisent cependant pas à un abattement de carbone très élevé.

Tableau I-5 : Principaux résultats obtenus par Molina et coll.

Echantillon	Ajustement de pH	% Fe mass	Texture	Photo-Fenton (240 min)			Espèces Fer (%) (Mössbauer)		
			S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	X _{COT} (%)	X _{phenol} (%)	(%) Fe élué	isolées	oxyde amorphe	oxyde cristallisé
D-1	aucun	1,2	715	29	99	34	100	-	-
D-2	3,5	16	468	48	100	1,7	13	45	42
D-3	7	22	315	19	97	1,0	10	-	90
Am	Silice amorphe au fer (sol-gel)	1,2	872	37	99	32	100	-	-

Métaux supportés sur zéolithes

Nguyen Huu et al²⁰⁸ ont testé une zéolithe Fe-ZSM-5 synthétisée par cristallisation hydrothermale dans l'oxydation du phénol par H₂O₂. Ils ont prouvé que cette zéolithe est active pour cette réaction et que le fer de charpente ainsi que le fer extra-réseau ont un rôle catalytique. Cependant, les tests montrent que le fer en position isomorphe catalyse mieux la dégradation du phénol que le fer extra-réseau.

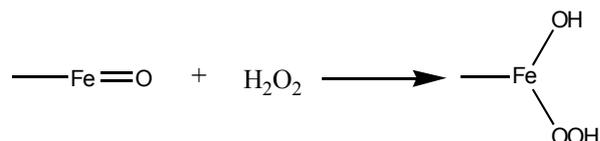
K. Fajerwerg et H. Debellefontaine²⁰⁹ ont testé une zéolithe Fe-ZSM-5 fournie par le National Chemical Laboratory de Pune (Inde) dans cette réaction. Ils ont montré qu'à pH=3,5, ce catalyseur permet une totale élimination du phénol et un abattement COT significatif sans contamination de la solution avec les ions de fer.

G. Centi et al²¹⁰ ont utilisé la Fe-ZSM-5 pour l'oxydation catalytique, par H₂O₂ des acides carboxyliques et ils ont comparé son activité avec celle des ions Fe³⁺ en milieu homogène dans les mêmes conditions expérimentales. Ils ont trouvé que les catalyseurs hétérogènes avaient une bonne activité et une faible dépendance du pH de la solution comparativement aux catalyseurs homogènes Fe³⁺, et que leur activité n'était pas due au fer lixivié.

4.5.4 Oxydation en présence de métaux supportés sur alumine

Al-Hayek et Doré¹⁹¹ ont étudié l'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène à température ambiante en présence de fer supporté sur alumine et ont montré que la calcination

du catalyseur stabilise le fer en surface du support. Toutefois, l'activité catalytique est plus importante en présence de fer lixivié. La présence de polyhydroxybenzènes (catéchol, hydroquinone) ajoutés au phénol augmente considérablement la vitesse de disparition du phénol et du peroxyde d'hydrogène. Les auteurs proposent un mécanisme radicalaire faisant intervenir les radicaux HO°, et des mécanismes non-radicalaires impliquant une réaction à la surface du catalyseur entre les entités oxydantes et les molécules organiques adsorbées. Ces entités oxydantes sont, soit des percomposés inorganiques (réaction ci-dessous), dont la structure dépendra de la nature du métal et des conditions de réaction, soit formées par complexation du fer avec le catéchol ou l'hydroquinone.



Néanmoins, ce système prometteur (Fe supporté sur alumine) n'a pas été étudié depuis.

L'oxydation de composés organiques en phase aqueuse a également été réalisée en présence de catalyseurs à base de fer supporté sur charbon^{211, 212}. Toutefois, il s'est avéré que la disparition du composé à oxyder était due à un phénomène d'adsorption sur le charbon actif, plutôt qu'à une réelle oxydation.

5 Conclusion

Il ressort de cette étude bibliographique que de nombreux travaux ont été réalisés sur l'oxydation voie humide (OVH), catalysée ou non, de polluants organiques par l'oxygène moléculaire. Ces composés sont contenus dans des effluents industriels ou bien consistent en des solutions de molécules organiques modèles comme le phénol. Toutefois, un nombre restreint d'études concerne l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène en milieu aqueux. Or, dès que H₂O₂ est activé, notamment par des ions métalliques de transition, il devient un agent oxydant plus fort que l'oxygène moléculaire. Parmi les voies d'activation possibles, rappelons :

- La réaction de Fenton, où les ions ferreux réagissent avec le peroxyde d'hydrogène pour former des radicaux hydroxyles (HO°) très électrophiles, qui vont attaquer les polluants organiques et ainsi les oxyder par une réaction radicalaire en chaîne. Cette voie semble admise à pH acide et pour des réactifs concentrés.
- Une seconde voie consiste en la formation d'un complexe entre le fer et le peroxyde d'hydrogène, résultant en la formation espèces métal-oxygène, plutôt qu'aux radicaux. Le métal se trouve alors dans un état hypervalent. Ces espèces semblent être présentes et responsables de l'oxydation des composés organiques (oxydation sélective) à pH neutre et en milieu biologique complexe.

L'oxydation par le système Fe²⁺/H₂O₂ (réactif de Fenton) est influencée par de nombreux paramètres, comme les concentrations en réactifs, le pH, la température, les ligands du fer... Il s'avère donc primordial de réduire ces dépendances et de limiter la teneur en catalyseur

introduit, tout en facilitant les étapes de récupération et de recyclage du solide. A cet égard, l'hétérogénéisation des catalyseurs constitue la voie la plus attractive, par exemple, en supportant la phase active (fer) sur alumine, silice, charbon actif, ..., ou en l'incorporant dans une matrice solide, comme les argiles ou les zéolithes.

6 Références bibliographiques

- ¹ G.A. Olah, Friedel-Crafts and Related Reaction, Wiley Interscience, New-York, (1963).
- ² R. Commandeur, N. Berger, P. Jay, J. Kervenal, Brevet Européen no 0422 986, (1991).
- ³ S. G. Pai, A.R. Bajpai, A. B. Deshpande, S. D. Samant, *Synth. Commun.* 27 (1997) 2267.
- ⁴ S.N. Koyande, R.G. Jaiswal, R.V. Jayaram, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 908.
- ⁵ J. Cao, N. He, C. Li, J. Dong, Q. Xu, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 117 (1998) 461.
- ⁶ N. He, S. Bao, Q. Xu, *Appl. Catal. A*, 169 (1998) 29.
- ⁷ V.R. Choudhary, S.K. Jana, B.P. Kiran, *Catal. Lett.* 59 (1999) 217.
- ⁸ S.K. Jana, B.P. Kiran, V.R. Choudhary dans : V. Murugesan, B. Arabindoo, M. Palanichamy (Eds.), *Recent Trends in Catalysis*, Narosa Publishing House, New Delhi (1999) 106.
- ⁹ Vasant R. Choudhary, Suman K. Jana, Ajit S. Mammen, *Microp. Mesop. Mater.*, 56 (2002) 65.
- ¹⁰ T. Cseri, S. Bekassy, S. Figueras, S. Rizner, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 98 (1995) 101.
- ¹¹ K. Bachari, J.M.M. Millet, B. Benaïchouba, O. Cherifi, and F. Figueras, *J. Catal.*, 221 (2004) 55.
- ¹² P. Granger, *L'actualité chimique*, 271 (2004) 41.
- ¹³ H. Bosch, F. Janssen, *Catal. Today*, 2 (1988) 369.
- ¹⁴ G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, *Appl. Catal. B*, 18 (1998) 1.
- ¹⁵ H.-Y. Chen, W. M. H. Sachtler, *Catal. Today*, 42 (1998) 73.
- ¹⁶ G. I. Panov, A. K. Uriaete, M. A. Rodkim, V. I. Sobolov, *Catal. Today*, 41 (1998) 365.
- ¹⁷ V. I. Sobolev, K. A. Dubkov, O. V. Panna, G. I. Panov, *Catal. Today*, 24 (1995) 251.
- ¹⁸ L. J. Lobree, I.-C. Hwang, J. A. Reimer, A. T. J. Bell, *J. Catal.*, 186 (1999) 242.
- ¹⁹ P. Marturano, L. Drozdova, A. Kogelbauer, R. Prins, *J. Catal.* 192 (2000) 236.
- ²⁰ R. Joyner, M. Stockenhuber, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 5963.
- ²¹ J.W. Estep, G.T. Mc Bride Jr, et J.R. West « *The recovery of sulphur from sour natural and refinery gasses* » *Advanced in petroleum chemistry and refining*, 6 Interscience (1962) chapter 7, 315.
- ²² P.H. Berben, thèse de doctorat, Université d'Utrecht, Pays-bas (1992).
- ²³ P.H. Berben and J. W. Geus, brevet européen no. 0242920 (1987) brevet U.S. no. 4818740 (1989).
- ²⁴ P. J. Van den Brink, thèse de doctorat, Université d'Utrecht Netherlands (1992).
- ²⁵ P. J. Van den Brink, brevet européen no. 0409353 assigné à "VEG Gasinstituut NV and Comprimo BV", (1991).
- ²⁶ D. Pradhan, M. Sharon, *Materials Science and Engineering B*, 96, 1 (2002) 24.
- ²⁷ A.G. Nasibulin, P.V. Pikhitsa, H. Jiang, E.I. Kauppinen, *Carbon*, 43, 11 (2005) 2251.
- ²⁸ S.K. Srivastava, V.D. Vankar, V. Kumar, *Thin Solid Films*, sous presse.
- ²⁹ R.A. Sheldon, M. Wallau, I.W.C.E. Arends, U. Schuchardt, *Acc. Chem. Res.*, 31 (1998) 485.
- ³⁰ K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.H.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Appl. Chem.*, 57 (1985) 603.
- ³¹ J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834.
- ³² J.S. Beck, C.T. Chu, I.D. Johnson, C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, Brevet PCT, WO 91/113990, (1991).

- ³³ J.C. Vartuli, K.D. Schmitt, C.T. Kresge, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, S.B. McCullen, S.D. Hellring, J.S. Beck, J.L. Schlenker, D.H. Olson, E.W. Sheppard, *Prep. Am. Chem. Soc.*, 40 (1992) 10834.
- ³⁴ A. Berthold, *J. Chem. Phys.*, 80 (1983) 407.
- ³⁵ A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, L. Mollo, B. Fubini, M.F. Ottaviani, *J. Colloid Interface Sci.* 201 (1998) 105.
- ³⁶ J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M.E. Leonowics, C. T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S.B. McCullen, J. B. Higgins et J.L. Schlenker ; *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834.
- ³⁷ D. Khushalani, A. Kuperman, G.A. Ozin, K. Tanaka, J. Garces, M.M. Olken, N. Coombs, *Adv. Mater.*, 7 (1995) 842.
- ³⁸ Galarneau A. , Desplandier-Giscard D. , Di Renzo F. Fajula F. , *Catal. Today*, 68 (2001) 191.
- ³⁹ N. Coustel, F. Di Renzo, F. Fajula, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 967.
- ⁴⁰ D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*, 279 (1998) 548.
- ⁴¹ C.G. Sonwane, Peter J. Ludovice, *J. Mol. Catal. A*, 238 (2005) 135.
- ⁴² A. Galarneau, H. Cambon, F.D. Renzo, F. Fajula, *Langmuir*, 17 (2001) 8328.
- ⁴³ C.G. Sonwane, Peter J. Ludovice, *J. Mol. Catal. A*, 238 (2005) 135.
- ⁴⁴ V. Gonzales-Pena, I. Diaz, C. Marquez-Alvarez, E. Sastre and J. Pérez-Pariente, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 135 (2001) 204.
- ⁴⁵ J. Cejka, N. Zilkova, J. Rathousky and A. Zukal, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 5076.
- ⁴⁶ W. Zhang and T. J. Pinnavaia, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1998) 1185.
- ⁴⁷ A. Sayari, P. Liu, *Microp. Mater.*, 12 (1997) 149.
- ⁴⁸ F. Vaudry, S. Khodabandeh, M. E. Davis, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 1451.
- ⁴⁹ (a) M. Yada, H. Kitamura, M. Machida, T. Kijima, *Langmuir*, 13 (1997) 5252 ;
(b) M. Yada, H. Hiyoshi, K. Ohe, M. Machida and T. Kijima, *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 5565.
- ⁵⁰ (a) S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science*, 269 (1995) 1242.
(b) S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 35 (1996) 1102.
- ⁵¹ W. Zhang and T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.*, 35 (1998) 1185.
- ⁵² (a) P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B.F. Chmelka, G. D. Stucky, *Nature*, 396 (1998) 152 ;
(b) P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 2813.
- ⁵³ Huo Q., D. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth, G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, 6 (1994) 1176.
- ⁵⁴ (a) M. Yada, H. Kitamura, M. Machida and T. Kijima, *Langmuir*, 13 (1997) 5252;
(b) M. Yada, H. Hiyoshi, K. Ohe, M. Machida and T. Kijima, *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 5565 ;
(c) M. Yada, M. Machida, T. Kijima, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 769 (1996) ;
(d) M. Yada, M. Ohya, M. Machida, T. Kijima, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1941 (1998).
- ⁵⁵ S. Valange, J.L. Guth, F. Kolenda, S. Lacombe, Z. Gabelica, *Microp. Mesop. Mater.*, 35-36 (2000) 597.
- ⁵⁶ J.L. Guth, S. Valange, Z. Gabelica, F. Kolenda, S. Lacombe, *Eur. Pat. Appl.*, EP 974,555, 22 Janvier 2000.
- ⁵⁷ J.-P. Jolivet, M. Henry et J; Livage, "De la solution à l'oxyde", *Savoirs Actuels, Interéditions/ CNRS Editions* 1994).
- ⁵⁸ (a) Z. Zhang, T. J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 12294,
(b) Z. Zhang, R.W. Hicks, T.R. Pauly, T.J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.*, 124(8) (2002) 1592.
- ⁵⁹ S. Cabrera, J.E. Haskouri, J. Alamo, A. Beltran, S. Mendioroz, M.D. Marcos, P. Amoros, *Adv. Mater.* 11 (1999) 379.

- ⁶⁰ N. Yao, G. Xiong, Y. Zhang, M. He, W. Yang, *Catal. Today*, 68 (2001) 97.
- ⁶¹ X. Zhang, F. Zhang, K.-Y. Chan, *Materials Letters*, 58 (2004) 2872.
- ⁶² H.C. Lee, H.J. Kim, C.H. Rhee, K.H. Lee, J.S. Lee, S.H. Chung, *Micro. Meso. Mater.*, 79 (2005) 61.
- ⁶³ K. Niesz, P. Yang, G.A. Somorjai, *Chem. Commun.*, (2005), 1986.
- ⁶⁴ A.A. Battiston, J.H. Bitter, F.M.F. de Groot, A.R. Overweg, O. Stephan, J.A. van Bokhoven, P.J. Kooyman, C. van der Spek, G. Vankóe, D.C. Koningsberger, *J. Catal.*, 213 (2003) 251.
- ⁶⁵ K. Klier, M. Ralek, *Zeolithes*, 10 (1990) 140.
- ⁶⁶ R. Szostak, V. Nair, T. L. Thomas, *Faraday Trans.*, 83 (1987) 487.
- ⁶⁷ P. Ratnasamy, R. Kumar, *Catal. Today*, 9 (1991) 329.
- ⁶⁸ Z. Gabelica, S. Valange, *Microp. Mesop. Mater.*, 30 (1999) 57.
- ⁶⁹ S. Gontier, A. Tuel, *Stud. Surf.Sci. Catal.*, 105, (1997) 29.
- ⁷⁰ W. A. Carvalho, P. B. Varaldo, M. Wallau, U. Schuchardt, *Zeolites* 18, 1997, 408.
- ⁷¹ D. Trong On, M. P. Kappor, P. N. Joshi, L. Bonneviot, S. Kaliaguine, *Catal. Letters*, 44 (1997) 171.
- ⁷² (a) A. Tuel, *Microp. Mesop. Mater.*, 27, 1999, 151.
(b) A. Tuel, S. Gontier, *Chem. Mater.* 8 (1996) 114.
- ⁷³ N. He, C. Yang, Q. Day, J. Wang, C. Yuan, Z. Lu, *Journal of Thermal Analysis and Cal.*, 61 (2000) 827.
- ⁷⁴ N.-Y. He, S.-L. Bao, Q.-H. Xu, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 105 (1997) 85.
- ⁷⁵ W. Zhao, Y. Luo, P. Deng, Q. Li, *Catal. Letters*, 73 (2001), 2.
- ⁷⁶ V. Parvulescu, B.-L. Su, *Catal. Today*, 69 (2001) 315.
- ⁷⁷ K. Lazar, G. Pal-Borely, A. Szegedi, H. K. Beyer, *Hyperfine Interactions*, 139/140 (2002) 19.
(b) G. Pál-Borbély, Á. Szegedi, K. Lázár, H. K. Beyer, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **135** (2001), 150.
- ⁷⁸ M. Alves, H. O. Pastore, *Microp. Mesop. Mater.*, 47 (2001) 397.
- ⁷⁹ B. Echchahed, A. Moen, D. Nicholson, L. Bonneviot, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 1716.
- ⁸⁰ L. Pasqua, F. Testa, R. Aiello, F. Di Renzo, F. Fajula, *Microp. Mesop. Mater.*, 111 (2001) 44.
- ⁸¹ J.L. Guth, H. Kessler, R. Wey, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 28 (1986) 121.
- ⁸² J.W. Kriesel, M.S. Sander, T.D. Tilley, *Chem. Mater.*, 13 (2001) 3554.
- ⁸³ Claus Guenter Lugmair, thèse de doctorat, Université de Californie, Berkeley, (1997).
- ⁸⁴ G. Wirsberger, K. Gatterer, H.P. Fritzer, W. Grogger, B. Pillep, P. Behrens, M.F. Hansen, C. Bender Koch, *Chem. Mater.*, 13 (2001) 1453.
- ⁸⁵ G. Wirsberger, K. Gatterer, H.P. Fritzer, W. Grogger, B. Pillep, P. Behrens, M.F. Hansen, C. Bender Koch, *Chem. Mater.*, 13 (2001) 1467.
- ⁸⁶ M. Yada, H. Kitamura, M. Machida, et al., *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 6470.
- ⁸⁷ Y. Wang, L. Yin, A. Gedanken, *Ultrasonics Sonochemistry*, 9 (2002) 285.
- ⁸⁸ Peter G. Bruce, *Solid State Sciences*, sous-presses.
- ⁸⁹ C.W. Lee, D. H. Ahn, B. Wang, J. S. Hwang, S-E. Park, *Microp. Mesop. Mater.*, 44-45 (2001) 587.
- ⁹⁰ K. Hernadi, I. Palinko, M. Boka, I. Kiricsi, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 74 No. 2 (2001) 195.
- ⁹¹ W.A. Carvalho, M. Wallau, U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A*, 144 (1999) 91.
- ⁹² P.-P. Knops-Gerrits, A. Verbeckmoes, R. Schoonheydt, M. Ichikawa, P.A. Jacobs, *Microp. Mesop. Mater.*, 21 (1998) 475.
- ⁹³ Chika Nozaki, Claus G. Lugmair, Alexis T. Bell, and T. Don Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 13194.
- ⁹⁴ K.L. Fajdala, I.J. Drake, A.T. Bell, T. Don Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 126,35 (2004) 9.
- ⁹⁵ H.H.P. Yiu, D. R. Brown, *Catal. Letters*, 56 (1998) 57.

- ⁹⁶ N. He, S. Bao, Q. Xu, *Appl. Catal. A*, 169 (1998) 29.
- ⁹⁷ A.B. Bourlinos, M.A. Karakassides, D. Petridis, *J. Phys. Chem. B*, 104, (2000) 4375.
- ⁹⁸ A. Wingen, N. Anastasievic, A. Hollnagel, D. Werner, F. Schüth, *J. Catal.*, 193 (2000) 248.
- ⁹⁹ F. Schüth, A. Wingen, J. Sauer, *Microp. Mesop. Mater.*, 44-45 (2001) 465.
- ¹⁰⁰ A.B. Bourlinos, A. Simopoulos, N. Boukos, D. Petridis, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 7432.
- ¹⁰¹ R. Köhn, M. Fröba, *Catal. Today*, 68 (2001) 227.
- ¹⁰² V.R. Choudhary, S. Jana, A.S. Mamman, *Microp. Mesop. Mater.*, 56 (2002) 65.
- ¹⁰³ S.-T. Wong, J.-F. Lee, S. Cheng, C.-Y. Mou, *Appl. Catal., A*, 198 (2000) 1453.
- ¹⁰⁴ A.Q.M. Boon, thèse de doctorat, Université d'Utrecht, Pays-bas (1990).
- ¹⁰⁵ G.R. Meima, B. G. Decker, A.J. van Dillen, J. W. Geus, J.E. Bongaarts, F.R. van Buren, K. Delcourt J.M. Wigman, *Stud. Surf. Sci. Catal.* (Preparation of Catalysts) B. Delmon, P. Jacobs, et G. Poncelet (eds) 31 (1987) 83
- ¹⁰⁶ N. Kotter, L. Riekert, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 3 (1978) 51.
- ¹⁰⁷ J.W. Geus, J.A.R. van Veen, in: R.A. van Santen, P.W.N.M. van Leeuwen, J.A. Moulijn, B.A. Averill (Eds.), *Catalysis. An Integrated Approach*, Second edition, Elsevier, Amsterdam, (1999) 459.
- ¹⁰⁸ G.R. Meima, B.G. Dekker, A.J. van Dillen, J.W. Geus, J.E. Bongaarts, F.R. van Buren, K. Delcour, J.M. Wigman, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 31 (1987) 83.
- ¹⁰⁹ (a) W.W. Porterfield, *Inorganic Chemistry*, Academic Press, New York, (1993),
(b) T.W. Swaddle, *Inorganic Chemistry*, Academic Press, New York, (1997),
(c) P. Prapaipong, E.L. Shock, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65 (2001) 3931,
(d) G. Schwartzenbach, *Die komplexometrische Titration*, Ferdinand Enke, Stuttgart, (1955).
- ¹¹⁰ A.E. Martell, R.D. Hancock, *Metal Complexes in Aqueous Solutions*, Plenum, New York, (1996).
- ¹¹¹ L. Medici, R. Prins, *J. Catal.*, 163 (1996) 28.
- ¹¹² N. Kotter, L. Riekert, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 3 (1978) 51.
- ¹¹³ L.M. Knijff, P.H. Bolt, R. van Yperen, A.J. van Dillen, J.W. Geus, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 63 (1990) 165.
- ¹¹⁴ L.M. Knijff, PhD thesis, Université d'Utrecht, Pays-bas (1993).
- ¹¹⁵ M.P. Pechini, Brevet US no 3 330 697 (1967).
- ¹¹⁶ C. Marcilly, P. Courty, B. Delmon, *J. Am. Ceram. Soc.* 53 (1970) 36.
- ¹¹⁷ C. Laberty-Robert, F. Ansart, C. Deloget, M. Gaudon, A. Rousset, *Mater. Res. Bull.*, 36 (2001) 2083.
- ¹¹⁸ J.-H. Choy, Y.-S. Han, *Mater. Lett.*, 32 (1997) 209.
- ¹¹⁹ R.J.A.M. Terörde, PhD thesis, Utrecht University, Pays-bas (1996).
- ¹²⁰ P.J. van den Brink, A. Scholten, A. van Wageningen, M.D.A. Lamers, A.J. van Dillen, J.W. Geus, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 63 (1991) 527.
- ¹²¹ R. van Wijk, O.L.J. Gijzeman, J.W. Geus, E. ten Grotenhuis, J.V. van Miltenburg, *Catal. Lett.*, 24 (1994) 171.
- ¹²² D.J. Lensveld, J.G. Mesu, A.J. van Dillen, K.P. de Jong, *Microp. Mesop. Mater.*, 44-45 (2001) 401.
- ¹²³ D.J. Lensveld, J.G. Mesu, A.J. van Dillen, K.P. de Jong, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 143 (2002) 647.
- ¹²⁴ J. van de Loosdrecht, M. van der Haar, A.M. van der Kraan, A.J. van Dillen, J.W. Geus, *Appl. Catal. A*, 150 (1997) 365.
- ¹²⁵ L.A. Boot, M.H.J.V. Kerkhoffs, B.Th. van der Linden, A.J. van Dillen, J.W. Geus, F.R. van Buren, *Appl. Catal. A*, 137 (1996) 69.
- ¹²⁶ A. Jos van Dillen, R.J.A.M. Terörde, D.J. Lensveld, J.W. Geus, K.P. de Jong, *J. Catal.*, 216 (2003) 257.

- ¹²⁷ E. ten Grotenhuis, J.C. van Miltenburg, J.P. van der Eerden, R. van Wijk, O.L.J. Gijzeman, J.W. Geus, C.H.M. Marée, *Catal. Lett.*, 28 (1994) 109.
- ¹²⁸ R. van Wijk, O.L.J. Gijzeman, J.W. Geus, E. ten Grotenhuis, J.V. van Miltenburg, *Catal. Lett.*, 24 (1994) 171.
- ¹²⁹ I.I.M. Tijburg, J.W. Geus, H.W. Zandbergen, *J. Mater. Sci.*, 26 (1991) 6479.
- ¹³⁰ R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, M. Kato, S. Takenaka, S. Yoshida, *J. Catal.*, 204 (2001) 259.
- ¹³¹ Dennis J. Lensveld, J Gerbrand Mesu, A. Jos van Dillen, Krijn P. de Jong, *Microp. Mesop. Mater.*, 44-45 (2001) 401.
- ¹³² G.R. Meima, B.G. Dekker, A.J. van Dillen, J.W. Geus, J.E. Bongaarts, F.R. van Buren, K. Delcour, J.M. Wigman, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 31 (1987) 83.
- ¹³³ R.J.A.M. Terörde, J.W. Geus, Brevet WO no 9 732 813 et Brevet US no 6 207 127, assigné à "Gastec NV and Stork Engineers and Contractors BV", (2001).
- ¹³⁴ M. Saito, H. Kimura, N. Mimura, J. Wu, K. Murata, *Appl. Catal. A*, 239 (2003) 71.
- ¹³⁵ P. Navarro Lopez, I. Rodriguez Ramos, A. Guerrero Ruiz, *Carbon*, 41 (2003) 2509.
- ¹³⁶ Robert J. O'Brien, Liguang Xu, Shiqi Bao, Ajoy Raje, Burtron H. Davis, *Appl. Catal. A*, 196 (2000) 173.
- ¹³⁷ Z.-H. Suo, Y. Kou, J.-Z. Niu, W.-Z. Zhang, H.-L. Wang, *Appl. Catal. A*, 148 (1997) 301.
- ¹³⁸ Z. Zhong, Y. Zhao, Y. Kolytyn, A. Gedanken, *J. Mater. Chem.*, 8(10) (1998) 2167.
- ¹³⁹ R. M. Gedanken et U. Schwertmann, "The iron oxide structure properties Properties, Reactions, Occurrence and Uses, VCH, Weinheim, (1996).
- ¹⁴⁰ Maria Luisa Cubeiro, Hernan Morales, Mireya R. Goldwasser, M. Josefina Pérez-Zurita, Fernando González-Jiménez, Caribay Urbina de N, *Appl. Catal. A*, 189 (1999) 87.
- ¹⁴¹ H. Lim, J. Lee, S. Jin, J. Kim, J. Yoon, T. Hyeon, *Chem. Commun.* (2006) 463.
- ¹⁴² H. Rodhe, *Science*, 248 (1990) 1217.
- ¹⁴³ G. Centi, S. Perathoner, F. Vanazza, *Chem. Tech.*, 12 (1999) 48.
- ¹⁴⁴ G. Centi, S. Perathoner, F. Vanazza, M. Marella, M. Tomaselli, M. Mantegazza, *Adv. Environ. Res.*, 4 (2000) 325.
- ¹⁴⁵ J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, G. Mul, J.A. Moulijn, *Chem. Commun.*, (2001) 693.
- ¹⁴⁶ J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, G. Mul, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B*, 35 (2002) 227.
- ¹⁴⁷ A.A. Battiston, J.H. Bitter and D.C. Koningsberger, *Catal. Lett.*, 66 (2000) 75.
- ¹⁴⁸ Jia, Q. Sun, B. Wen, L.X. Chen and W.M.H. Sachtler, *Catal. Lett.*, 82 (2002) 7.
- ¹⁴⁹ A.A. Battiston, J.H. Bitter, F.M.F. de Groot, A.R. Overweg, O. Stephan, J.A. van Bokhoven, P.J. Kooyman, C. van der Spek, G. Vankó and D.C. Koningsberger, *J. Catal.* 213 (2003) 251.
- ¹⁵⁰ S.H. Choi, B.R. Wood, J.A. Ryder and A.T. Bell, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 11843.
- ¹⁵¹ S.H. Choi, B.R. Wood, A.T. Bell, M.T. Janicke, K.C. Ott, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 8970.
- ¹⁵² E.J.M. Hensen, Q. Zhu, M.M.R.M. Hendrix, A.R. Overweg, P.J. Kooyman, M.V. Sychev et R.A. van Santen, *J. Catal.*, 221 (2004) 560.
- ¹⁵³ Q. Zhu, R.M. van Teeffelen, R.A. van Santen and E.J.M. Hensen, *J. Catal.* 221 (2004) 575.
- ¹⁵⁴ J. Pérez-Ramírez, M.S. Kumar and A. Brückner, *J. Catal.* 223 (2004) 13.
- ¹⁵⁵ G.D. Pirngruber, M. Luechinger, P.K. Roy, A. Cecchetto and P. Smirniotis, *J. Catal.* 223 (2004) 13.
- ¹⁵⁶ A. Heyden, A. T. Bell, F. J. Keil, *J. Catal.*, 233 (2005) 26.
- ¹⁵⁷ G. Grubert, M. J. Hudson, R. W. Joyner, M. Stockenhuber, *J. Catal.*, 196 (2000) 126.
- ¹⁵⁸ Xiaoding Xu, Hualong Xu, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B*, 53 (2004) 265.
- ¹⁵⁹ V. S. Mishra, V. V. Mahajani, J. B. Joshi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 2.

- ¹⁶⁰ M. Jouffert, (1978) Recueil des conférences : « Aspects Théoriques et pratiques de la catalyse d'oxydation, Lyon-Ecully », 12-18 mai (1978).
- ¹⁶¹ A. Lecloux, *Metal promoted selectivity in organic synthesis*, A. F. Noels et al. (Eds), Kluwer Academic Publishers, (1991) 65.
- ¹⁶² J. Staehelin, J. Hoigne, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 10 (1982) 676.
- ¹⁶³ W. H. Glaze, Y. Lay, J-W. Kang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995) 2314.
- ¹⁶⁴ H. J. H. Fenton, *J. Chem. Soc.*, 65 (1894) 899.
- ¹⁶⁵ H. J. H. Fenton, *Proc. Chem. Soc.*, 15 (1899) 224.
- ¹⁶⁶ H. R. Eisenhauer, *J. Water Poll. Control Fed.*, 36, 9 (1964) 1116.
- ¹⁶⁷ E. Koubek, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 14 (1975) 348.
- ¹⁶⁸ P. Striolo, H. Debellefontaine, J. N. Foussard, *Tribune de l'Eau*, 556/2 (1992) 9.
- ¹⁶⁹ M. Falcon, B. Peyrille, P. Reilhac, J. N. Foussard, H. Debellefontaine, *Revue des Sciences de l'Eau*, 6 (1993) 411.
- ¹⁷⁰ P. Daguet, B. Le Doeuff, J. P. Morin, 12èmes Journées Information Eaux, APTEN, ESIP 42-1 (1996).
- ¹⁷¹ M. Gnann, C.H. Gregor, S. Schelle, Process for chemically oxidizing highly concentrated waste waters, Brevet US 5,538,636 (1996).
- ¹⁷² P. Maggioni, Process for preparing diphenols, Brevet US no 3 929 913 (1975).
- ¹⁷³ M. C. Pahmeier, "Mixer reactor for iron-catalyzed hydrogen peroxide oxidation process", Brevet US 4 770 773 (1988).
- ¹⁷⁴ J. Prousek, L. Maro, "Method for water purification based on the Fenton reaction", Brevet WO 99/21801 (1999).
- ¹⁷⁵ M. Falcon, B. Peyrille, P. Reilhac, J. N. Foussard, H. Debellefontaine, *Revue des Sciences de l'Eau*, 6 (1993) 411.
- ¹⁷⁶ M. G. Clerici, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 21 (1993).
- ¹⁷⁷ T.-Y. Wei, Y.-Y. Wang, C.-C. Wan, *J. of The Chin. I. Ch. E.*, 21, 4 (1990) 263.
- ¹⁷⁸ H. Grigoropoulou, C. Philippopoulos, *Wat. Sci. Tech.*, 36, 2-3 (1997) 151.
- ¹⁷⁹ W. C. Schumb, C. N. Satterfield, R. L. Wentworth, *American Chemical Monograph*, 128, Rhinehold (1955).
- ¹⁸⁰ H. Gallard, thèse de doctorat, Université de Poitiers (1998).
- ¹⁸¹ W. G. Barb, J. H. Baxendale, P. George, K. R. Hargrave, *Trans. Faraday Soc.*, 47 (1951) 462.
- ¹⁸² R. G. Zepp, B. C. Faust, J. Hoigne, *Environ. Sci. Technol.*, 26 (1992) 313.
- ¹⁸³ J. J. Pignatello, L. Q. Huang, *Wat. Res.*, 27, 12 (1993) 1731.
- ¹⁸⁴ J. Kiwi, C. Pulgarin, P. Peringer, *Appl. Catal. B*, 3 (1994) 335.
- ¹⁸⁵ R. Bauer, G. Waldner, H. Fallmann, S. Hager, M. Klare, T. Krutzler, S. Malato, P. Maletzky, *Catal. Today*, 53 (1999) 131.
- ¹⁸⁶ K. Wu, Y. Xie, J. Zhao, H. Hidaka, *J. Mol. Cat. A.*, 144 (1999) 77.
- ¹⁸⁷ E. Brillas, E. Mur, R. Sauleda, L. Sanchez, J. Peral, X. Domenech, J. Casado, *Appl. Cat. B.*, 16 (1998) 31.
- ¹⁸⁸ E. Brillas, J. Casado, *Chemosphere*, 47 (2002) 241.
- ¹⁸⁹ A. Ventura, G. Jacquet, A. Bermond, V. Camel, *Water Research*, 36 (2002) 3517.
- ¹⁹⁰ E. Fockedey, A. Van Lierde, *Wat. Res.*, 36 (2002) 4169.
- ¹⁹¹ N. Al-Hayek, thèse de doctorat, Université de Poitiers (1985),
(b) N. Al-Hayek, J. P. Eymery et M. Dore, *Wat. Res.*, 19, 5 (1985) 657,
(c) N. Al-Hayek, M. Doré, *Wat. Res.*, 24, 8 (1990) 973.

- ¹⁹² H. R. Devlin, I. J. Harris, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 23 (1984) 387.
- ¹⁹³ A. Sorokin, B. Meunier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1994) 1799.
- ¹⁹⁴ F. Bergaya, (1990) « Argiles à piliers dans matériaux argileux, structures, propriétés et applications », Decarreau Ed., 511.
- ¹⁹⁵ G. W. Brindley, R. E. Sempels, *Clays and Clay Minerals*, 12 (1977) 229.
- ¹⁹⁶ G. G. Johansson, *Acta Chem. Scand.*, 14 (1960) 771.
- ¹⁹⁷ M. L. Occelli, R. M. Tindow, *Clays and Clay Minerals*, 31 (1983) 22.
- ¹⁹⁸ T. J. Pinnavaia, M. S. Tzou, S. D. Landau, R. H. Raythatha *J. Mol. Catal.*, 27 (1984) 195.
- T. J. Pinnavaia, V. Rainey, M. S. Tzou, J. W. White, *J. Mol. Catal.*, 27 (1984) 213.
- ¹⁹⁹ M. Abdellaoui, thèse de doctorat, Université de Poitiers (1999).
- ²⁰⁰ J. Barrault, M. Abdellaoui, C. Bouchoule, A. Majesté, J. M. Tatibouet, A. Louloudi, N. Papayannakos, N. H. Gangas, *Appl. Catal. B*, 27 (2000) 225.
- ²⁰¹ J. Barrault, C. Bouchoule, K. Echchachoui, N. Frini-Srasra, M. Trabelsi, F. Bergaya, *Appl. Catal. B*, 15 (1998) 269.
- ²⁰² Guelou Erwan, thèse de doctorat, Université de Poitiers (2003).
- ²⁰³ I. A. Salem, M. A. Salem, A. H. Gemeay, *J. Mol. Cat.*, 84 (1993) 67.
- ²⁰⁴ C. Liu, Y. Shan, X. Yang, X. Ye, Y. Wu, *J. Catal.*, 168 (1997) 35.
- ²⁰⁵ R. Molina, F. Martínez, J. A. Melero, D. H. Bremner et A.G. Chakinala, *Appl. Catal. B*, 66, 3-4 (2006) 198.
- ²⁰⁶ J. A. Melero, G. Calleja, F. Martínez et R. Molina, *Catal. Commun.* 7, 7 (2006) 478.
- ²⁰⁷ F. Martínez, G. Calleja, J.A. Melero et R. Molina, *Appl. Catal. B: Environmental*, sous presse (2006).
- ²⁰⁸ N. Huu Phu, T. Thi Mik Hoa, N. Van Tan, H. Vinh Thang, P. Le Ha, *Appl. Catal. B : Environ.*, 34 (2001) 267.
- ²⁰⁹ K. Fajerweg, H. Debellefontaine, *Appl. Catal. B*, 10 (1996) 229.
- ²¹⁰ G. Centi, S. Perathoner, T. Torre, G. Verduna, *Catal. Today*, 55 (2000) 61.
- ²¹¹ A. Majesté-Labourdenne, thèse de doctorat, Université de Poitiers (2000).
- ²¹² F. Crissot, thèse de doctorat, Université de Poitiers (1996).

Chapitre 2

Partie expérimentale

Chapitre 2

II. Partie expérimentale

1 Préparation de supports à base de silice

1.1 Introduction

Ce chapitre décrit la synthèse des matériaux mésoporeux purement siliciques (MCM-41, SBA-15), ainsi que des aluminés mésoporeux, qui seront utilisés comme supports pour la préparation des catalyseurs au fer.

Ces solides mésoporeux présentent des propriétés structurales et texturales spécifiques. La diffraction des rayons X aux petits angles sera utilisée pour caractériser les canaux mésoporeux, alors que la physiorption d'azote à 77K permettra de mettre en évidence les grandes surfaces, les volumes poreux et la distribution de la taille des pores. La caractérisation des solides mésoporeux contenant du fer nécessitera l'utilisation d'autres techniques plus spécifiques, telles que la microscopie électronique, la réduction en température programmée et la voltampérométrie cyclique.

Le pH des différentes solutions ou gels est systématiquement contrôlé en cours de synthèse par un pH-mètre (pH Meter 744 Metrohm) muni d'une sonde adaptée aux solutions denses (suspension, flocculat...).

1.2 Les solides mésoporeux de type MCM-41 et SBA-15

1.2.1 Synthèse de la silice de type MCM-41

La synthèse de la phase MCM-41 est effectuée en milieu basique (pH=12,5) à partir d'une solution aqueuse contenant le tensioactif cationique et la source de silice¹, elle met donc en jeu des mécanismes impliquant des interactions de type S^+/I^- .

Réactifs utilisés:

- Tetraméthylorthosilicate, (TMOS), (98,0%, Flucka),
- méthylamine (MA) (41% aq. Fluka)
- bromure d'hexadécyltriméthylammonium ($C_{16}TMABr$) (98%, Fluka).

1.2.1.1 Mode opératoire

Le mélange (agitation magnétique, récipient en polypropylène) est réalisé en 3 étapes :

- Dissolution, dans un bêcher en polypropylène, de 7,84 g de $C_{16}TMABr$ dans l'eau déminéralisée (40-50°C) jusqu'à obtention d'une solution incolore translucide, pH 7- 7,5.

- Retour à la température ambiante, ajout de 15,5 g de MA, homogénéisation (10 min). La solution reste incolore et limpide mais le pH augmente jusque 12,5.

- Ajout goutte-à-goutte de 15,2 g de TMOS; un trouble blanchâtre ainsi qu'un épaissement de la solution apparaissent, phénomène suivi d'une brusque précipitation des espèces siliciques un peu avant la fin de l'ajout. Le mélange blanc opaque est homogénéisé (agitation pendant une heure) avant traitement hydrothermal.

Composition molaire de gel : 1 SiO_2 : 0,125 $C_{16}TMABr$: 2 MA : 125 H_2O

Le gel est placé dans des autoclaves en Téflon, à 100°C, en conditions statiques, pendant 24 heures.

La suspension contenant la mésophase est refroidie, le solide blanc filtré sur Buchner et lavé abondamment à l'eau déminéralisée jusqu'à obtention d'un filtrat de pH~7. Le solide lavé est séché à l'étuve (80°C, 12 h), broyé, puis calciné en four tubulaire horizontal sous flux d'air sec à 550°C pendant 13 h (rampe de 1°C.min⁻¹, débit d'air de 10 L.h⁻¹.g⁻¹).

1.2.2 Synthèse de la silice de type SBA-15

Lors de la formation de la phase SBA-15, l'hydrolyse et la condensation du tétraéthylorthosilicate en milieu très acide (pH<1), génèrent des espèces siliciques chargées positivement (I^+), qui s'organisent autour d'un surfactant non ionique selon un mécanisme d'interaction $S^0/H^+Cl/I^+$.

Réactifs utilisés:

- tétraéthylorthosilicate ($Si(OEt)_4$, noté TEOS) (98%, Merck).
- pluronic P123 (copolymère triblock distribué par BASF) de formule $(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$ ou $(EO)_{20}$ est un poly-oxyde d'éthylène (pôle le plus hydrophile) et $(EO)_{70}$ est un poly-oxyde de propylène (pôle le plus hydrophobe)².

1.2.2.1 Mode opératoire

- Ajouter 250 ml de HCl 1,9 M à 8,03 g de P123 et agiter vigoureusement dans un Becher en verre de 600 ml à 40°C jusqu'à dissolution totale de la pâte. Vérification pH.

- Ajouter goutte-à-goutte, sous forte agitation, 16 ml de TEOS. Le mélange se trouble légèrement, mais la silice ne se condense que progressivement (1 heure). Cette suspension blanche est agitée 24 heures à une température de 40°C.

Le rapport molaire du mélange est : 1 SiO_2 : 0,0195 P123 : 6,6 HCl : 180 H_2O

La suspension est placée dans des autoclaves en téflon à 90°C pendant 24 heures, ou à 100°C pendant 72 heures, selon le protocole appliqué. La suspension finale contenant le solide blanc est refroidie, filtrée sur Buchner et lavée avec 250 ml d'eau déminéralisée.

Le solide est porté à l'étuve (80°C) pendant 12h, puis la poudre blanche très pulvérulente est calcinée en four tubulaire horizontal sous flux d'air sec à 550°C pendant 13 heures (rampe de 1°C.min⁻¹, débit d'air de 10 L.h⁻¹.g⁻¹).

1.2.2.2 Cas des catalyseurs préparés en grande quantité

L'intérêt de la préparation de support en plus grande quantité (lots de 30-40 g) réside dans le fait d'obtenir une réserve de support de texture homogène, indispensable lors des traitements ultérieurs (calcinations, imprégnations...)

Pour synthétiser une plus grande quantité de support, nous disposons d'un réacteur thermostaté de 4 litres à mélange mécanique et d'un four à moufle sous balayage d'air.

1.3 Silice commerciale

La silice commerciale est un gel de silice 60 (40-63 µm) Merck, de surface spécifique 480-540 m².g⁻¹ et de volume poreux 0,74-0,84 ml.g⁻¹.

2 Préparation de supports à base d'alumine

2.1 Alumine mésoporeuse

Les aluminés mésoporeux sélectionnés comme support pour l'imprégnation des différents sels précurseurs de Fe(III), ont été synthétisés selon une procédure adaptée à celle décrite par Valange et coll.³.

La préparation des aluminés à mésoporosité contrôlée (utilisées dans le cadre de ce travail) repose sur l'emploi de tensioactifs neutres de la famille des amines-N-oxydes et de précurseurs aluminiques oligomériques (polycation "Al₁₃" ou [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺, à structure de type Keggin), à température ambiante et en milieu aqueux.

La procédure de synthèse de la solution de polycations "Al₁₃" consiste en l'hydrolyse d'un sel d'aluminium (ex. nitrate) par addition extrêmement lente de soude, sous agitation vigoureuse, résultant en une solution finale parfaitement limpide. Les espèces sont caractérisées par un taux d'hydrolyse défini par le rapport molaire OH/Al³⁺, fixé à 2,5. On veillera toutefois à contrôler rigoureusement la vitesse d'écoulement de la solution basique, sous peine de contaminer la solution contenant les cations Al₁₃ par des espèces de type oxyhydroxydes d'aluminium, moins solubles.

La première étape de la synthèse des aluminés mésoporeux consiste à préparer 380 mL de la solution de cations aluminiques polymériques (pH 5). Une seconde solution contenant 52,4 ml de NaOH 0,25 M à laquelle on avait ajouté goutte-à-goutte 7,65 g de NDDNO (N,N)-diméthyl-dodecylamine-N-oxyde, est agitée à température ambiante durant 15 min. (pH~13,7),

puis ajoutée à la solution de précurseur aluminique. La condensation de l'alumine est immédiate, comme le suggère l'apparition instantanée d'un précipité blanc. Le pH est d'environ 6,95 après 15 min d'homogénéisation. Afin d'induire une condensation uniforme, ce pH doit être atteint le plus rapidement possible, ce qui implique un versement très rapide, sous forte agitation.

La suspension est laissée sous agitation à température ambiante, pendant 15 h, le pH final se stabilisant autour de 6,85. Le solide est ensuite filtré sur Buchner, lavé avec 250 ml d'eau déminéralisée et séché à 60°C pendant 15 h.

Le précurseur d'alumine mésoporeuse est ensuite calciné à 500°C sous flux d'air sec, pendant 6 h (rampe de 1°C.min⁻¹).

2.2 Alumine commerciale

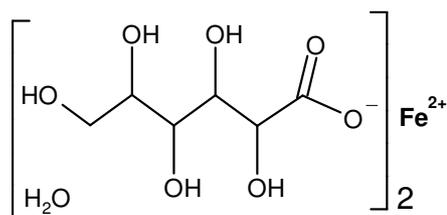
Le support alumine γ est préparé à partir de l'alumine commerciale GFS 300 (Rhodia), finement broyée. La poudre blanche obtenue est passée au tamis micrométrique. Les fractions granulométriques de 160-100 μm et 100-50 μm sont utilisées pour les synthèses de catalyseurs.

Ces poudres sont caractérisées par diffraction de rayons X confirmant la structure alumine γ et par la physisorption d'azote qui indique une taille de pores de 11 nm en moyenne (porosité texturale), un volume poreux total de 0,55 cm³.g⁻¹, et une surface spécifique BET d'environ 200 m².g⁻¹.

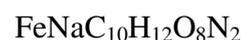
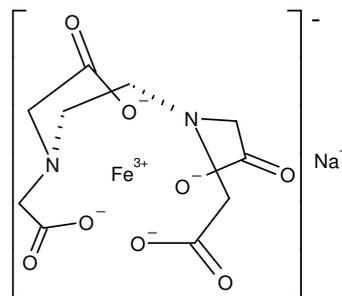
3 Préparation de catalyseurs à base de fer supporté

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, divers procédés de préparation de catalyseurs à base d'oxydes de fer supportés sont décrits dans la littérature. Cependant l'imprégnation de supports préformés est une méthode permettant facilement des préparations à grande échelle. De nombreux travaux ont été réalisés sur les techniques d'imprégnation de précurseurs métalliques chélatés tels que les complexes d'ions de métaux de transition avec l'EDTA ou le citrate^{4, 5, 6, 7, 8}. Il a été montré que l'imprégnation par de tels chélates pouvait conduire à une forte dispersion de l'oxyde métallique sur le support. Plus particulièrement, dans le cas du dépôt de fer sur silice, l'utilisation de citrate d'ammonium-fer a conduit à une distribution très homogène de petites particules d'oxyde de fer en interaction avec le support^{9,10}.

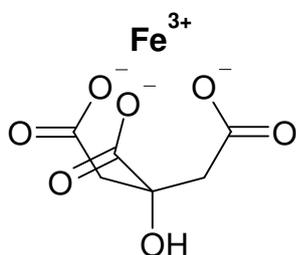
Nous avons dès lors choisi, pour imprégner nos supports, 4 précurseurs de type chélate contenant des ions Fe(II) ou Fe(III), à savoir l'éthylènediaminetétraacétate(III) de Na, le gluconate de Fe(II), le citrate de Fe(III) ainsi que son homologue citrate de Fe(III)/NH₄, dont la formule est donnée ci-dessus:



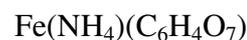
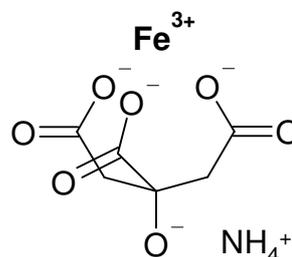
Gluconate de fer(II)



Ethylenediaminetétraacétatoferrate(III) de Na



Citrate de fer (III)



Citrate de fer(III)/ammonium

Excepté le citrate de fer(III)/ammonium, tous ces sels sont stoechiométriques. Le citrate de Fe(II)/ammonium est préparé en neutralisant l'oxyde ferrique par de l'acide citrique, en présence d'ammoniaque. Il est obtenu sous forme de cristaux bruns ou verts (moins de fer) de stoechiométrie peu définie¹¹ selon la proportion des réactifs utilisée. Sa structure est indéterminée et les ions Fe(III) y sont réductibles par la lumière. Le produit utilisé pour les synthèses contient entre 16,5 à 18,5 % de fer (cristaux bruns), ce qui correspond à peu près à la stoechiométrie idéale : $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$.

Finalement, afin de bien mettre en évidence l'efficacité de "l'effet chélate", nous avons également utilisé un précurseur non chélaté, à savoir le nitrate de Fe(III).

Afin de pouvoir comparer tous les catalyseurs à base de fer-silice, les quantités de fer introduites ont été calculées en vue d'un rapport molaire final Si/Fe = 20.

Comme décrit précédemment dans le chapitre I, de nombreuses méthodes de dispersion d'une phase active sur un support sont disponibles. L'imprégnation a été privilégiée dans cette étude.

Deux types d'imprégnations, différant par le rapport du volume de solution imprégnée sur le volume poreux total, ont été utilisées. Lorsque ce rapport est supérieur à 1, le volume de solvant imprégné est supérieur (et souvent très supérieur) au volume poreux : il s'agit d'une

imprégnation classique ou "imprégnation grand volume", communément encore appelée "imprégnation humide".

Si le rapport est égal ou très proche de 1, la totalité du solvant dans lequel le précurseur est dissout, vient s'insérer, par capillarité, à l'intérieur du volume poreux. Le volume inter-granulaire ne contenant pas de liquide, le mélange gardera macroscopiquement, un aspect de poudre (solide). Cette technique est appelée "imprégnation à humidité naissante" (*incipient wetness impregnation*) ou, plus communément, "imprégnation sèche".

Si le rapport devient légèrement supérieur à 1, le volume inter-grains commence à contenir du solvant (et donc du précurseur) et donne, macroscopiquement, un aspect pâteux au mélange. Il est donc nécessaire de connaître avec précision le volume poreux total du solide. Une mesure de porosité par adsorption d'azote à 77 K est donc préalablement effectuée sur chacun des supports destinés à une imprégnation sèche.

Finalement, une activation du support est nécessaire avant toute imprégnation sèche, afin de vider sa porosité de l'eau physisorbée à sa surface interne.

3.1 Imprégnation sèche

Mode opératoire :

Le support calciné, dont le volume poreux est connu, est placé dans un tube de Schlenck, sous vide à une température d'au moins 120°C pendant 4 heures.

Connaissant le volume d'imprégnation et le nombre de moles de fer à introduire (donc à concentration connue), une solution du précurseur de fer est préparée en conséquence.

Le support activé est refroidi sous azote sec, puis placé dans un mortier. Le volume de solution aqueuse de fer est alors rapidement prélevé, déposé par petites gouttes sur le support activé, puis broyé durant 20 minutes. Ce broyage permet une migration homogène du solvant dans la porosité du support.

La poudre est ensuite séchée à l'étuve, selon un protocole d'évaporation par paliers, soit 2 heures à 80°C puis 12 heures à 100 ou 120°C.

L'importance du retour à la température ambiante avant imprégnation est à souligner car, comme nous le verrons dans le chapitre (III), la migration du solvant par capillarité peut être défavorisée si le solvant s'évapore plus rapidement au contact du support et si le sel cristallise avant d'entrer dans les canaux.

Imprégnations successives

Si le précurseur n'est pas suffisamment soluble dans l'eau, la concentration voulue ne peut pas être atteinte. Il est alors nécessaire d'effectuer deux (ou plusieurs) imprégnations successives pour atteindre le rapport molaire final $Fe/Si=0,05$. Dans ce cas, la première imprégnation sèche, conduisant à un rapport molaire $Fe/Si=0,02$ sera suivie, après séchage, d'une seconde (troisième...) imprégnation sèche (avec l'approximation que le volume poreux reste le même), sans calcination intermédiaire du précurseur de fer.

A titre d'indication, le pH des solutions d'imprégnation est l'un des paramètres qui peut influencer notablement la stabilité du support à base d'alumine mésoporeuse. Le pH de chacune de ces solutions saturées en sel ou chélate, est récapitulé dans le Tableau II-1. Les faibles valeurs de pH dans le cas du nitrate et du citrate seront à prendre sérieusement en considération et, dans le cas de valeurs trop basses, nous conduiront à travailler en milieu alcoolique (voir chap. IV).

Tableau II-1 : pH des solutions d'imprégnation sèche (mesuré à 20°C).

Sel précurseur du fer	Nitrate de Fe(III) nonahydrate	Ethylediaminetétraa--cétatoferrate(III) de Na	Gluconate de fer (II)	Citrate de fer (III)	Citrate de fer (III) ammonium
pH	~0	~4,5	~4,1	~2,0	~6,6

3.2 Imprégnation humide

Les solutions d'imprégnation sont préparées par dissolution totale de la quantité de sel de fer* correspondant à Fe/Si=0,05 (83,3 mmol.g⁻¹ de support) dans 50 ml d'eau déminéralisée.

Le support est ajouté à la solution de précurseur d'oxyde de fer, et laissé sous agitation à température ambiante durant 2 h.

Le solide est ensuite placé à l'évaporateur rotatif (80°C sous vide) pour évacuation du solvant, avant séchage final à 80°C pendant 12h.

Les pH indiqués ci-dessous sont les valeurs moyennes mesurées durant les 2 heures d'homogénéisation de l'imprégnation. On peut facilement imaginer que le pH peut changer pendant l'augmentation de concentration liée à l'évaporation du solvant, menant, en fin d'évaporation, à des pH proches de ceux mesurés pour les solutions saturées.

Tableau II-2 : pH des solutions d'imprégnation humide (mesuré à 20°C).

Sel précurseur du fer	Nitrate de fer(III) nonahydrate	Ethylediaminetétraa--cétatoferrate(III) de Na	Gluconate de fer (II)	Citrate de fer (III)	Citrate de fer (III)/ammonium
pH	~1,5	~5,5	~4,1	~2	~6,6

3.2.1 Cas des catalyseurs subissant un lavage après imprégnation humide

Une partie de chaque catalyseur imprégné a également été soumis à une filtration sur Buchner suivie d'un lavage à l'eau déminéralisée, procédé quelquefois utilisé dans les imprégnations classiques. Nous ne développerons cependant pas l'étude de ces catalyseurs

* Il est difficile de peser le nitrate de Fe(III) commercial car son degré d'hydratation ne peut être déterminé de façon précise, il est susceptible de varier selon l'hygrométrie.

puisque'il s'est avéré que le fer n'est pas retenu sur le support et que, par conséquent, leur activité catalytique est inexistante.

3.3 Synthèse directe

Nous avons également mis au point un protocole de synthèse hydrothermale directe, adaptée à des travaux réalisés sur l'insertion d'espèces aluminium dans la charpente d'une silice de type SBA-15, par l'équipe de Xiao et al¹².

Dans notre cas, les modifications tiennent essentiellement compte de la formation des espèces oxydes de fer insolubles (hydroxydes de fer), qu'il convient d'éviter. En effet, contrairement à l'aluminium, les formes "oxo" du fer sont solubles sur un domaine de pH très faible, limitant la marge de travail aux environ du pH=2. Le rapport Fe/Si molaire visé reste identique à celui des précédentes préparations : 0,05.

Protocole de synthèse :

La source de silicium et le surfactant utilisés sont les mêmes que dans le cas de la synthèse de la silice mésoporeuse SBA-15, à savoir TEOS et Pluronic P123.

Le pH est ajusté entre 1 et 2,8 pour pouvoir synthétiser une silice hexagonale tout en étant en présence des ions fer en solution (sous forme ionique éventuellement partiellement hydroxylée).

0,8 g de P123 sont dissous dans 25 ml de HCl 2M, puis 1,7 g (8,16mmol) de TEOS sont ajoutés et le mélange est laissé sous agitation 40°C pendant 4 h.

La quantité requise de FeCl_3 anhydre (0,408 mmol, 66,2 mg) est ajoutée et laissée sous agitation 40°C pendant 20 h, avant un premier traitement hydrothermal à 100°C pendant 48 h.

A ce stade, la condensation de la silice, qui a commencé dès l'ajout du TEOS, est très avancée. Les parois siliciques sont déjà formées autour des micelles. Dans ces conditions de pH (< 1), les espèces fer sont présentes sous leur forme libre et totalement soluble, Fe^{3+} .

Le pH est ensuite ajusté entre 1,00 et 2,80 par ajout progressif de NH_4OH à température ambiante. Lors de cette étape, on observe l'apparition des précipités d'hydroxydes de fer lorsque le pH est supérieur à 2, ce qu'il convient d'éviter.

Après ajustement du pH, le mélange est placé une seconde fois en autoclave à 100°C durant 48 h. Il est ensuite filtré, lavé à l'eau et séché à température ambiante.

Le surfactant est ensuite éliminé selon deux méthodes, soit par extraction Soxhlet dans l'éthanol pendant 24h (conditions douces), soit par calcination à 500°C. Cette température de calcination a été choisie inférieure à la température usuelle de calcination des précurseurs de type SBA-15 purs (550°C), afin d'éviter l'extraction du fer de charpente (de coordination tétraédrique) qui, à trop haute température, peut passer à une coordination octaédrique et sortir de la structure (Voir par exemple les travaux de Alves et al¹³ et He et al¹⁴ pour la phase Fe-MCM-41, ceux de Echchahed et al¹⁵ et Zhao et al¹⁶ pour Fe-MCM-48 et ceux de Tuel¹⁷ pour les phases Fe-HMS).

3.4 Calcination des supports imprégnés

La calcination des solides obtenus permet l'élimination de toute phase organique dans le catalyseur, ainsi que l'obtention de la phase oxyde de fer sous sa forme finale catalytiquement active. Une étude préliminaire en ATD-ATG est indispensable pour optimiser la température de calcination. Après avoir soumis les différents chélates et le nitrate de fer à un programme ATG-ATD (voir Chap III 4.3.1). Les résultats de ces essais nous ont finalement conduit à choisir 450°C comme température optimale de calcination des différents supports imprégnés. La calcination est effectuée dans un four tubulaire sous flux d'air sec selon une rampe de 1°C.min⁻¹ suivie d'un palier isotherme de 4 heures à 450°C.

3.5 Nomenclature des produits synthétisés:

Les codes des solides synthétisés sont de la forme : S/Ch_y-MT

➤ **S** fait référence au support :

SBA pour la SBA-15 avec en indice la température de traitement hydrothermal (90, 100 ou 130°C)

MCM pour la phase silicique mésoporeuse MCM-41

SiO₂ pour la silice commerciale compacte Merck

γ pour l'alumine γ commerciale

m pour l'alumine mésoporeuse

➤ **Ch** indique la nature du sel ou du chélate utilisé pour la synthèse (avec en indice (y) le rapport Fe/Si molaire x 100. Dans le cas des alumines, un exposant indique le solvant d'imprégnation (^e pour eau, ^E pour EtOH) :

E pour le sel EDTA Fe(III)Na

G pour le gluconate de fer (II)

N pour le nitrate de fer (III)

C pour le citrate de fer(III)

Cn pour le citrate de fer (III) ammonium

H pour l'hématite massique

Cl pour l'halogénure ferrique FeCl₃

➤ **M** est relatif à la méthode de synthèse du catalyseur :

I pour imprégnation en grand volume

Is pour imprégnation sèche

Sd pour synthèse directe (avec en indice le pH de synthèse)

Mm pour mélange mécanique

➤ T indique les traitements que le catalyseur ou le support a reçu :

C pour calcination

L pour lavage à la filtration

E pour l'extraction Soxhlet

Par exemple :

SiO₂/H₅-Mm est un composite préparé par mélange mécanique d'une silice commerciale et de Fe₂O₃ (Hématite), avec un rapport molaire Fe/Si de 0,05.

SBA₁₀₀/G₂-IsC est une silice SBA-15 synthétisée à 100°C, imprégnée voie sèche, par le gluconate de fer (avec un rapport molaire Fe/Si=0,02), et calcinée.

3.6 Catalyseur microporeux Fe-ZSM-5

Un ferrosilicate de type Fe-ZSM-5 a été utilisé afin de comparer son activité catalytique en décomposition du protoxyde d'azote à celles des catalyseurs mésoporeux siliciques au fer.

La zéolithe au fer, fournie par le professeur Gabelica de l'université de Haute Alsace a été synthétisée à partir de chlorure de Fe(III), selon le mode opératoire décrit ci-dessous :

3,92 g de TPABr et 9,12 g de méthylamine (sol. aqueuse à 40%) sont ajoutés à 20 g d'eau (solution A). Le mélange est agité pendant environ 10 minutes. Puis une solution de 0,1913 g de chlorure de Fe^{III} anhydre, préalablement dissous dans 14,2 g d'eau, est ajoutée goutte-à-goutte et sous forte agitation, dans la solution A. La solution résultante se caractérise par l'apparition instantanée de fines particules de couleur marron en suspension, qui ne se redissolvent pas après 30 min d'agitation (formation probable de particules d'oxo-hydroxyde de Fe^{III}). 3,32 g de silice Aerosil 200 sont ajoutées par petites portions à ce mélange et sous agitation, jusqu'à l'obtention d'un gel de couleur rouille clair. Le pH de l'hydrogel est de l'ordre de 12,5. Ce mélange subit ensuite une période d'homogénéisation de deux heures à température ambiante sous agitation, avant d'être transféré dans un autoclave en acier, chemisé de PTFE et chauffé à 185°C pendant 5 jours. A sa sortie de l'étuve, l'autoclave est refroidi brutalement sous courant d'eau. Le solide est recueilli par filtration sur Büchner ou par centrifugation, lavé plusieurs fois à l'eau distillée, puis séché dans une étuve à 80°C pour une durée de 12 heures minimum.

4 Techniques de caractérisation :

4.1 Diffraction des rayons X

Les produits synthétisés sont systématiquement analysés par diffraction de rayons X. Les enregistrements des diagrammes de poudre sont réalisés au moyen d'un diffractomètre Bruker AXS D5005, équipé d'un monochromateur au graphite et d'un détecteur à scintillations, en utilisant la radiation K_{α} du cuivre ($\lambda=1,54178 \text{ \AA}$), sous une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA.

Les échantillons sont finement broyés et placés sur le porte-échantillon. La poudre est compressée et lissée afin de présenter une surface la plus plane possible. Les diffractogrammes sont enregistrés dans le domaine des petits angles (diffraction de la phase mésoporeuse) et dans le domaine des grands angles (diffraction des phases cristallines de type oxyde). Pour le domaine mésoporeux, le balayage est généralement effectué entre 0 et 10 degrés 2θ . Dans notre cas, les solides de type MCM-41 ont été balayés de $0,8^{\circ}$ à 10° (2θ) et les solides de type SBA-15 de $0,65^{\circ}$ à $2,2^{\circ}$ (2θ) avec un pas de 0,01 degré avec un temps de comptage de 4 secondes par pas (domaine des petits angles). Dans le cas des grands angles, le domaine angulaire balayé varie de 20° à 67° 2θ , et la mesure est enregistrée par pas de 0,04 degrés avec un temps de comptage de 3 secondes par pas.

4.2 Analyse thermique – analyse thermique différentielle (ATD) et analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie permet de suivre, en fonction de la température, l'évolution de la perte de masse de l'échantillon, principalement causée par le départ d'eau et par la destruction des matières organiques qu'il contient.

L'analyse thermique différentielle consiste à enregistrer la différence de température, ΔT , entre l'échantillon à étudier et une référence, tous deux soumis au même traitement thermique. Elle permet donc, en fonction de la température, de mettre en évidence les phénomènes de transformations physiques ou chimiques (exothermes et endothermes) susceptibles d'affecter l'échantillon. Ainsi, sous l'effet de la température, la désorption ou la combustion des molécules présentes dans l'échantillon (essentiellement des structurants ou surfactants organiques) donne lieu à une variation enthalpique, dépendant à la fois de la nature de l'atmosphère (air, oxygène, argon, hélium) et de la molécule éliminée.

Les enregistrements ATD et ATG sont réalisés conjointement sur un appareil SDT 2960 ou SDT Q600 de TA Instruments. L'appareil mesure en continu la différence de température entre l'échantillon et la référence (un creuset en platine vide), tous deux placés dans un même four. Une microbalance permet de suivre la perte de masse durant la mesure. Le chauffage de l'échantillon (5 à 10 mg) s'effectue sous un débit gazeux (air) voisin de 10 L.h^{-1} , jusqu'à $700\text{-}800^{\circ}\text{C}$ à une vitesse habituelle de $5^{\circ}\text{C.min}^{-1}$.

4.3 Manométrie d'adsorption d'azote

4.3.1 Généralités sur la physisorption d'azote

La manométrie d'adsorption d'azote sert à déterminer les caractéristiques texturales des solides (surfaces, volumes et distribution en tailles de pores). La quantité d'azote physisorbé à température constante (77K) à la surface d'un solide est mesurée en fonction de la pression. On obtient une isotherme d'adsorption en travaillant à pression croissante puis une isotherme de désorption en travaillant à pression décroissante. Ces isothermes ont été classées en 6 catégories (Figure II-1) :

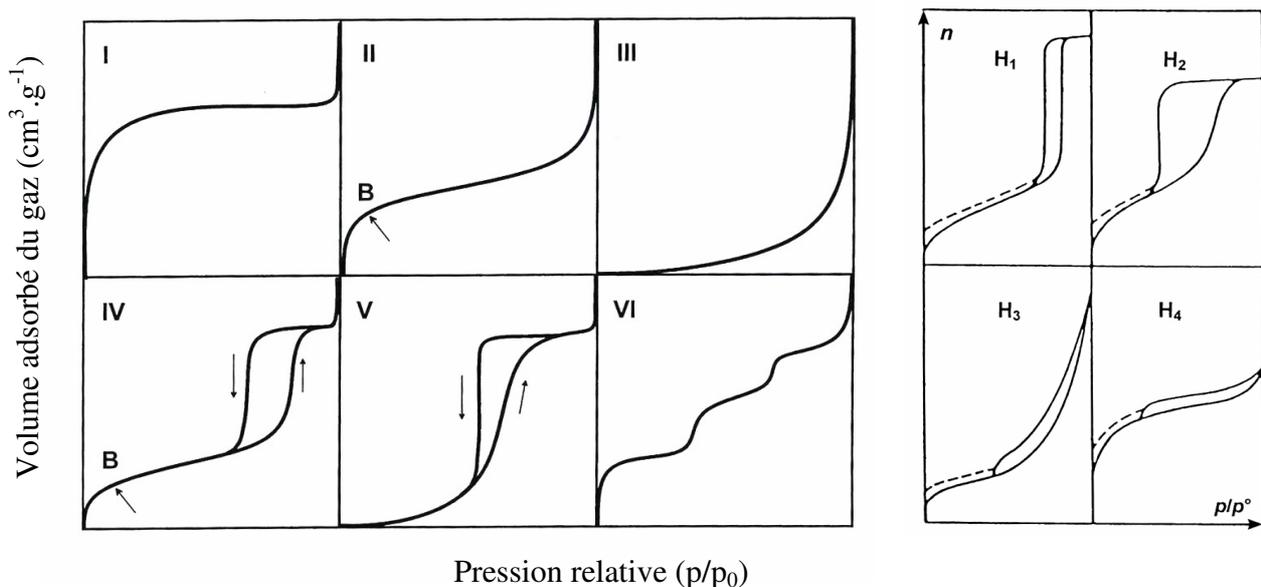


Figure II-1 : Différents types d'isothermes d'adsorption (gauche) et de boucles d'hystérèse (droite), selon la classification de l'IUPAC. ¹⁸

- i) Le type I est obtenu sur des solides microporeux ($\varnothing_{\text{poreux}} \leq 2 \text{ nm}$).
- ii) Les types II et III sont obtenus sur des solides non poreux ou macroporeux, pour lesquels le diamètre de pores est supérieur à 50 nm. Le type III est très rare et est lié à une chaleur d'adsorption quasiment nulle. Avant le point B (isotherme de type II, faibles valeurs de pressions relatives p/p°), une monocouche de molécule d'azote se constitue sur le solide. Au-delà de ce point, à des pressions plus élevées, on observe une adsorption multicouche. La section quasi-linéaire du graphe correspond à l'augmentation progressive de l'épaisseur de la couche d'azote adsorbée, qui continue jusqu'à ce que la pression de condensation soit atteinte. L'adsorption sur ce substrat est totalement réversible.
- iii) Les types IV et V sont obtenus en présence de solides mésoporeux ($2 \leq \varnothing_{\text{poreux}} \leq 50 \text{ nm}$). Le saut apparaissant aux hautes valeurs de pressions relatives est lié au phénomène de condensation capillaire (remplissage de la mésoporosité). Une fois les pores remplis, l'adsorption continue à la surface du solide. Le phénomène inverse a lieu à une pression différente lors de la désorption générant le cycle d'hystérèse. Le

type V est très rare et est associé à des solides dont la chaleur d'adsorption est quasiment nulle.

4.3.2 Le phénomène d'hystérèse

Lorsque la courbe de désorption d'un isotherme n'est pas superposable à l'isotherme d'adsorption, l'isotherme présente une hystérèse liée à la morphologie des pores (Figure II-1).

- i) L'hystérèse de **type H1** correspond à des pores tubulaires de section quasi constante, ouverts aux deux extrémités (cas de la silice de type SBA-15).
- ii) Le type H2 est répandu et résulte d'une forme de pores dite en «bouteille à encre» (ink-bottle) ou provient d'une porosité interconnectée constituée par des pores de formes et de tailles différentes.
- iii) Le type H3 est assez rare et correspond à des pores en fente de section non constante.
- iv) Le type H4 est lié à des pores en feuillets, qui gonflent lors de l'adsorption.
- v) **L'absence** de cycle d'hystérèse signifie que le solide est uniquement microporeux ou non-poreux, ou que la taille des pores est inférieure à 3,5-4 nm. En effet, pour des valeurs de $p/p_0 < 0,42$, la tension superficielle du liquide condensé dans les pores devient nulle et l'adsorbat devient gazeux. Ce phénomène dit d'instabilité du ménisque est notamment visible pour la silice **MCM-41**.

4.3.3 Principe de la mesure :

Les mesures d'adsorption d'azote ont été réalisées à 77K à l'aide d'un appareil Micromeritics TRISTAR 3000 équipé d'une pompe à vide turbomoléculaire.

L'échantillon (environ 100 mg) est pesé exactement dans un tube de verre garni d'un "insert" (tube de verre creux scellé aux deux extrémités) destiné à diminuer le volume mort. La cellule est ensuite gainée d'un manchon en polymère afin de garder une température de 77 K durant toute la durée de l'analyse (classiquement 12 heures).

Le traitement préliminaire à appliquer à l'échantillon avant toute mesure, est un dégazage chauffant sous vide poussé. L'activation typique consiste à chauffer le solide calciné durant 1h à 90°C, puis 6 heures à 350°C. L'isotherme est déterminé selon une table de pressions relatives dans l'intervalle $0,0015 < P/P^0 < 0,98$.

Les données $p/p^0 = f(V \text{ adsorbé})$ de l'isotherme sont ensuite exportées vers un fichier ASCII pour être traitées par un programme¹⁹, permettant la détermination de l'os plot à partir de l'isotherme.

4.3.4 Détermination de la surface spécifique, du volume poreux et de la distribution en taille de pores

A) La surface spécifique des solides est déduite de l'isotherme d'adsorption en utilisant la méthode BET²⁰. La partie gauche de la "fonction BET" (Équation II-1) est tracée en fonction de p/p^0 pour des pressions relatives allant de 0,05 à 0,35.

$$\text{Équation II-1 : Fonction BET} \quad \frac{[p/p^0]}{V_{\text{ads}}(1-[p/p^0])} = \frac{1}{V_{\text{mono}} \cdot C} + \frac{(C-1)}{V_{\text{mono}} \cdot C} [p/p^0]$$

Sur la partie linéaire du tracé, une régression linéaire donne la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite des moindres carrés. On en tire les valeurs de V_{mono} , le volume occupé par une monocouche d'azote adsorbé et du coefficient C , noté plus loin C_{BET} .

La surface spécifique du solide est obtenue en résolvant l'équation suivante :

$$\text{Équation II-2 :} \quad S_{\text{BET}} = \frac{V_{\text{mono}} \cdot N \cdot \sigma}{V_m} = V_{\text{mono}} \times 4,35$$

V_{mono} = Volume de la monocouche ($\text{cm}^3 \text{ STP} \cdot \text{g}^{-1}$)

N = nombre d'Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23}$

σ = Surface de projection de la molécule d'azote = $16,2 \text{ \AA}^2$

V_m = Volume molaire du gaz = 22,414 L dans les conditions normales de température et de pression

Au cours de ce travail et sauf indication contraire, le domaine de pressions utilisé pour le calcul de la surface BET est compris entre $0,046 < p/p^0 < 0,2$.

B) Le volume poreux total est déterminé directement sur l'isotherme en convertissant la valeur du volume adsorbé à $p/p_0 = 0,97$ (exprimée en $\text{cm}^3 \text{ STP} \cdot \text{g}^{-1}$) en $\text{cm}^3 \text{ liquide} \cdot \text{g}^{-1}$ à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Équation II-3 :} \quad V_{\text{liquide}} = \frac{\rho_{\text{gaz}}}{\rho_{\text{liquide}}} \times V_{\text{ads}} = 1,547 \cdot 10^{-3} V_{\text{ads}}$$

ρ = masse volumique de l'azote se trouvant dans l'état physique mentionné en indice.

V_{ads} = volume d'azote en $\text{cm}^3 \text{ STP} \cdot \text{g}^{-1}$.

V_{liquide} = volume d'azote en $\text{cm}^3 \text{ liquide} \cdot \text{g}^{-1}$.

Les volumes microporeux et mésoporeux sont déterminés par la méthode de l' α_s -plot^{21, 22}. Le détail exact de la méthode est décrit de manière très claire dans la littérature et ne

sera exposé ici que succinctement. Cette méthode requiert l'isotherme d'adsorption d'une silice de référence supposée être non poreuse (pour laquelle l'isotherme est de type II) et de même chimie de surface que les solides étudiés. L'isotherme de référence de Jaroniec et al. (1999) a été sélectionné pour toutes les interprétations du chapitre III. La procédure des calculs est la suivante :

De l'isotherme de référence, on déduit la fonction α_s (Équation II-4) dans laquelle $V_{0,4}^{ref}$ désigne le volume adsorbé sur l'isotherme de référence pour une pression relative égale à $p/p^0=0,4$.

$$\text{Équation II-4 : } \alpha_s = \frac{V_{ads}^{ref} \times [p/p^0]}{V_{0,4}^{ref}}$$

L'isotherme étudié $V_{ads}(p/p^0)$ est converti à l'aide de cette fonction en $V_{ads}=f(\alpha_s)$, encore appelée "isotherme réduit". Le tracé de cette fonction est le " α_s -plot". Toute partie linéaire de l' α_s -plot indique que, dans l'intervalle de pressions correspondant, l'adsorption sur le solide étudié est du même type que sur la référence. La pente de ce segment peut être utilisée pour le calcul de la surface spécifique du solide en appliquant la relation II-5. Nous avons considéré la valeur $S_{BET}^{ref} = 26,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ préconisée par Jaroniec et al²³.

$$\text{Équation II-5 } S_\alpha = \frac{\text{Pente} \times S_{BET}^{ref}}{V_{O,4}^{ref}}$$

L'ordonnée à l'origine de cette même droite conduit au volume des pores. L'équation II-3 permet la conversion des unités de volume. La méthode α_s donne ainsi un autre moyen d'accéder à la surface spécifique, l'avantage est qu'elle porte sur un domaine de pressions relatives plus élevées que la méthode BET. Le volume microporeux est donné par l'ordonnée à l'origine de la partie linéaire "basse pression" (typiquement $\alpha_s < 0,7$ soit $p/p^0 < 0,12$). Toute cette démarche est schématisée sur la Figure II-2.

Les calculs ont été réalisés à l'aide du programme ASPLOT¹⁹. Sauf indication contraire, les valeurs de surfaces α (S_α) et de volume microporeux (V_μ) sont calculées dans l'intervalle $0,62 < \alpha_s < 1,06$. Les valeurs de surface externe (S_{ext}) et de volume mésoporeux (V_m) sont calculées dans l'intervalle $1,67 < \alpha_s < 2,74$.

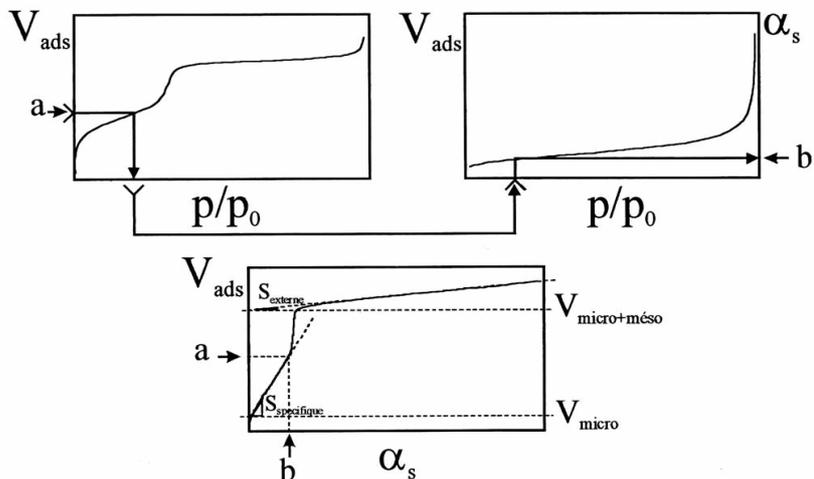


Figure II-2 : Schéma de principe de l' α_s -plot

C) De nombreuses méthodes de calcul de la distribution en taille des pores (DTP) sont disponibles selon la porosité étudiée. Le programme de détermination de la DTP fourni par la société *Micromeritics* utilisé dans le cadre de ce travail est basé sur la méthode de calcul de Barrett, Joyner et Halenda²⁴, communément appelée "BJH". Cependant, le modèle de calcul défini peut faire conclure à la présence de micropores dans un solide purement mésoporeux²⁵. Il conviendra donc de ne pas conclure à la présence de micropores sur base des seuls résultats de distribution en taille de pores.

4.4 Analyses élémentaires

4.4.1 Spectroscopie à Plasma induit par Couplage Inductif, ICP-AES

Le principe de la spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif est basé sur la formation de plasma dans un flux d'argon. Le plasma, constitué de molécules d'argon ionisées atteint une température de 10 000 K. L'énergie nécessaire au maintien de ce plasma est fournie de manière électromagnétique par la bobine à induction.

L'échantillon liquide est nébulisé et injecté dans ce plasma. Les étapes de décomposition, d'atomisation et d'ionisation constituent une excitation des atomes ($E_0 > E_1$), qui se désexcitent (relaxation $E_1 > E_0$) en émettant un photon doté d'une énergie ($\Delta E = E_1 - E_0$) spécifique de la transition. Ainsi la longueur d'onde associée à cette énergie est caractéristique de chaque élément. Les photons UV-Vis émis sont acheminés via un système optique de diffraction (séparation des longueurs d'ondes), vers le détecteur CCD qui permet le dosage. Les limites de détection des éléments tracés varient selon l'élément : elles sont de l'ordre du ppb ou de la dizaine de ppb.

Les analyses sont effectuées sur un spectromètre d'émission atomique Perkin Elmer OES Optima 2000DV et une source de plasma à couplage inductif (ICP). Les mesures effectuées dans ce travail sont réalisées en axiale (concentration faibles d'éléments). Les solutions étalons, nécessaires à la calibration avant chaque analyse, sont préparées par dilutions successives (0,1 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 5 mg.L⁻¹) de standards multiélément Merck dans l'eau ultrapure légèrement acidifiée (2% v/v d'acide nitrique).

Avant le dosage, l'échantillon (50 mg) est minéralisé dans un conteneur en PTFE. Le processus implique un chauffage par micro-ondes (Anton Paar, PerkinElmer Instruments, Multiwaves 3000) en présence d'un mélange d'acides (4 ml d'HCl à 37 %, 2 ml de HNO₃ à 70 % et 2ml de HF à 48 %) et de 2 ml d'eau ultra pure. L'autoclave est ensuite refroidi avant l'ajout de 12 ml d'acide orthoborique H₃BO₃ (40 g.L⁻¹), afin de fixer l'excès d'ions fluorures présents en solution par formation d'ions BF₄⁻, permettant ainsi d'éviter les pertes par évaporation (SiF₄) lors d'un dosage du silicium. Ce mélange est à nouveau chauffé au four micro onde selon les conditions précédentes, refroidi et complété à 50 ml par HNO₃ à 2 %.

Dans le cas des alumines au fer, le protocole ne comporte qu'un seul passage au micro-onde et le mélange d'acide est le suivant : 3 ml de H₂SO₄ (98 %), 3 ml de H₃PO₄ (85 %) et 2 ml d'eau ultrapure. Les échantillons liquides sont ensuite dilués dans HNO₃ à 2 %.

4.4.2 Analyses élémentaires du carbone, de l'azote et de l'hydrogène (CNH)

Le carbone, l'azote et l'hydrogène sont analysés après transformation en CO₂, N₂ et H₂O respectivement, par combustion totale de 1 à 2 mg d'échantillon à 1050°C dans un excès d'oxygène pour le carbone et l'hydrogène, ou dans un courant d'hélium contenant 3% d'oxygène pour l'azote. Les oxydes d'azote sont ensuite réduits à l'état d'azote moléculaire, par passage sur du cuivre métallique à 500°C. Les gaz sont collectés puis séparés par passage dans une colonne chromatographique à charbon actif et titrés à l'aide d'un catharomètre. Le dioxyde de carbone et l'eau sont quantifiés soit par coulométrie, soit par des détecteurs spécifiques infrarouges.

4.5 Microscopie électronique à transmission (TEM) couplée à la Spectrométrie d'Emission de Rayons X (EDX) et à la Diffraction électronique

L'observation par microscopie électronique à transmission implique que la plupart des électrons traversent l'échantillon sans diffuser, nécessitant que la lame mince de l'échantillon présente une épaisseur assez faible (5 à 100 nm). Le contraste dépendra directement de la masse atomique des éléments observés. Le silicium, l'aluminium et le fer étant tous trois des éléments de masse atomique moyenne, le contraste est assez faible.

Les clichés de microscopie électronique à transmission ont été réalisés à l'aide d'un microscope Philips CM120 muni d'un filament en LaB₆, sous une tension accélératrice de 120 kV. Plusieurs méthodes de préparation (par broyage et par microtomie) ont été utilisées:

- La mise en suspension du solide dans l'éthanol puis sa dispersion sur une grille en cuivre (ou en or) recouverte d'un film de carbone
- L'inclusion du catalyseur dans une résine (SPURR), suivie d'une polymérisation à 70°C durant 24 heures, permettant ultérieurement la préparation de coupes de 30 à 50 nm, à l'aide d'un ultra-microtome Reichert Ultracut équipé d'un couteau en diamant.

Des analyses plus fines, notamment pour visualiser les particules d'oxydes ferriques au sein des silices mésoporeuses, ont également été réalisées à l'Institut des Matériaux de Nantes, disposant d'un microscope électronique de 200 kV.

La microscopie électronique à transmission d'un réseau silicique de type MCM-41 ou SBA-15, permet, selon l'angle d'observation, de visualiser le réseau hexagonal (Figure II-3). Cette technique permet également d'avoir un ordre de grandeur du diamètre des canaux et de l'épaisseur des parois.

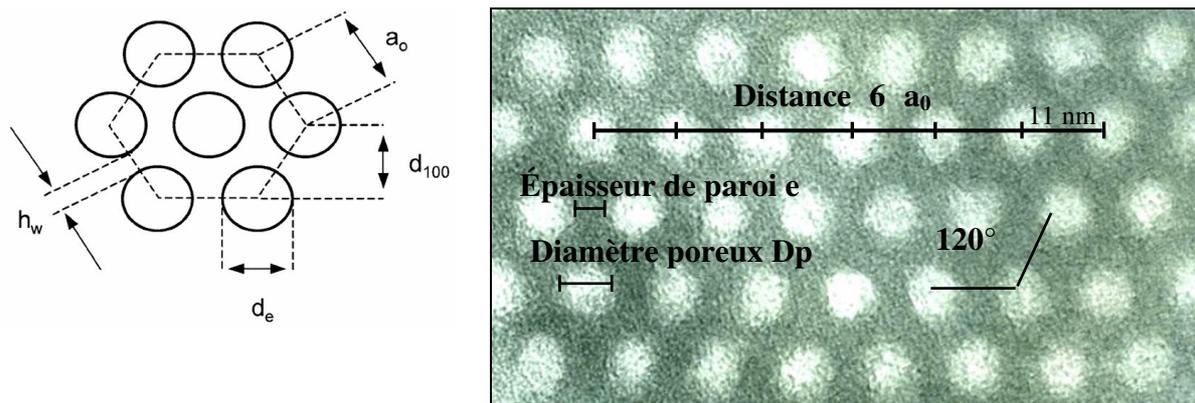


Figure II-3 : Modèle géométrique de l'arrangement du réseau hexagonal²⁶ et cliché de microscopie électronique à transmission, coupe transversale du réseau hexagonal d'une silice SBA-15 calcinée.

Selon l'orientation de l'échantillon, on peut observer des lignes parallèles équidistantes qui sont les franges de projections provoquées par la régularité du réseau hexagonal²⁷ (Figure II-4).

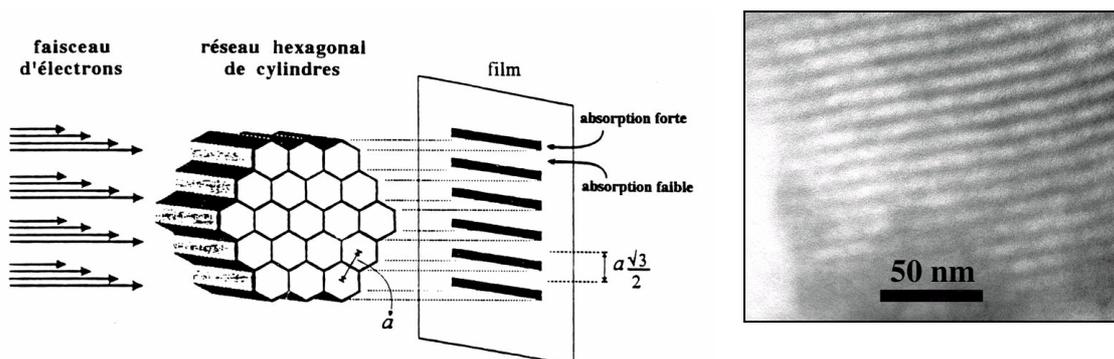


Figure II-4 : Schéma de formation de l'image en projection d'une structure hexagonale et cliché TEM de la coupe longitudinale d'un grain de SBA-15.

En outre, la technique de spectrométrie d'émission de rayons X (EDX) permet une estimation, qualitative et quantitative, de la composition chimique de la zone observée de l'échantillon. En effet, l'énergie des photons X émis à la suite des interactions électrons-atomes dépend de la nature de l'élément émetteur. Les analyses EDX (Energy Dispersive X-ray) ont été effectuées en sonde fixe, par transmission (MET).

La diffraction électronique est une technique de caractérisation permettant d'identifier les phases cristallines et de déterminer leurs structures cristallographiques et leurs orientations. On distingue deux types de clichés de diffraction selon la taille de la sonde électronique employée. On parle de microdiffraction (mode TEM - taille de sonde minimale : 20 nm) ou de nanodiffraction (taille de sonde minimale : 3,5 nm). Le cliché expérimental est interprété par comparaison avec les tables de la banque de donnée du logiciel JCPDS ICDD. La position des atomes dans la structure et la reconstruction du diagramme de référence sont assurées par les logiciels ICSD Retrieve 2.01 et Carine Cristallography V3.1 respectivement.

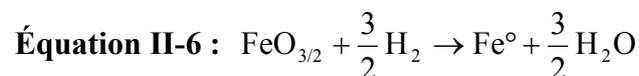
4.6 Réduction en température programmée (RTP)

Le principe de la RTP repose sur l'injection d'une petite quantité d'hydrogène, à intervalles de temps réguliers, sur un catalyseur soumis à une rampe de température. L'adsorption de l'effluent gazeux est suivie par un détecteur à conductivité thermique (catharomètre) couplé à un enregistreur. La RTP permet la détermination de la température maximale de réduction, ainsi que la caractérisation de la réductibilité de solides au cours d'une montée en température, sous hydrogène. Le principe consiste à suivre l'évolution de la consommation d'hydrogène par une quantité connue de catalyseur introduit dans un réacteur en Pyrex en forme de U.

L'échantillon est préalablement dégazé sous argon à 450°C pendant une heure, avec une montée en température de 10°C.min⁻¹. Après refroidissement à température ambiante, le solide est soumis à une montée en température de 10°C.min⁻¹ jusqu'à 900°C, durant laquelle l'hydrogène dilué (5% H₂ dans l'argon) balaye en continu l'échantillon. L'eau formée au cours de la réaction est piégée dans une boucle plongée dans l'isopropanol préalablement refroidi (environ -80°C) par l'azote liquide. L'aire des pics, proportionnelle à la consommation d'hydrogène, est fournie par le logiciel Win 2910 en ml.g⁻¹.

Calcul du taux de réduction :

La seule espèce réductible dans les catalyseurs présentés est le fer présent, après calcination, sous sa forme Fe³⁺. La réduction aura donc lieu d'après l'Équation II-6.



Le taux de réduction est calculé en utilisant l'équation II-7 :

$$\text{Équation II-7 : } t = \frac{n_{\text{H}_2\text{cons}}}{n_{\text{H}_2\text{red.tot}}} = \frac{V_m/V_{\text{mol}}}{\frac{3}{2} n_{\text{Fe tot.}}} = \frac{V_m/V_{\text{mol}}}{\frac{3}{2} [10^{-3} \cdot C_{\text{m Fe}}/M_{\text{Fe}}]} = 0,1662 \frac{V_m}{\%m_{\text{Fe}}}$$

$n_{\text{H}_2\text{cons}}$: Nombre de moles d'hydrogène par gramme de poudre, réellement consommées.

$n_{\text{H}_2\text{red.tot.}}$: Nombre de moles d'hydrogène par gramme de poudre, consommées théoriquement par une réduction totale du fer

V_m = volume massique d'hydrogène consommé par gramme de catalyseur.

V_{mol} = volume d'une mole de gaz parfait (22400 ml.mol⁻¹)

$C_{\text{m Fe}}$ = Concentration massique de fer en mg.g⁻¹ ($C_{\text{m Fe}} = \%m_{\text{Fe}} \times 10$, avec $\%m_{\text{Fe}}$: Pourcentage massique de fer dans le catalyseur donné par ICP)

$n_{\text{Fe tot}}$ = Nombre de moles de fer par gramme de catalyseur

M_{Fe} = Masse molaire du fer, 55,847 mol.g⁻¹

La phase obtenue après calcination sous air d'un sel de fer est l'oxyde ferrique $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Une RTP de cet oxyde servira de référence pour mener les discussions ultérieures.

L'oxyde de fer sous sa forme hématite présente 3 phases de réductions correspondant aux trois oxydes du fer (Figure II-5). Le premier pic de réduction apparaît vers 500°C et correspond à la transition du Fe_2O_3 à Fe_3O_4 . Les deux pics suivants, très proches, correspondent à la transformation de Fe_3O_4 en FeO et de FeO en Fe respectivement²⁸.

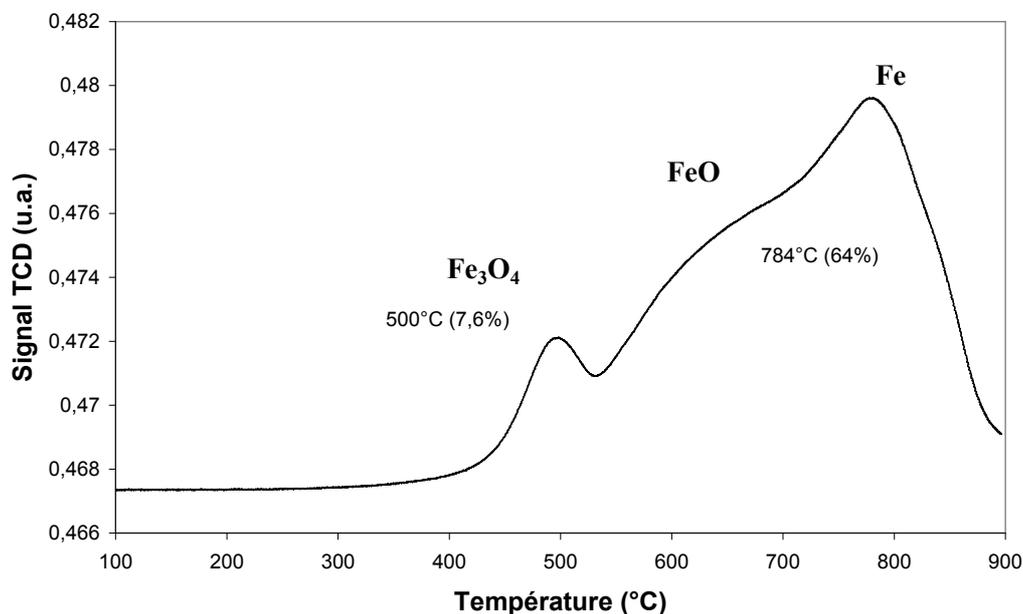


Figure II-5 : Réduction en température programmée de Fe_2O_3 par l'hydrogène

La position des maxima peut différer d'un échantillon à l'autre selon la taille des particules d'oxyde ferrique ou selon d'autres paramètres telle que la rampe de température.

4.7 Voltampérométrie cyclique à variation linéaire de potentiel

4.7.1 Principe

Le principe de cette méthode est d'imposer à une électrode indicatrice (électrode de travail) de surface constante, un potentiel qui varie linéairement avec le temps, avec des vitesses de variation du potentiel comprise entre 0,01 et plusieurs centaines de volts par seconde.

Dans cette méthode, l'espèce électroactive est amenée du sein de la solution vers l'électrode par diffusion et il est possible de modifier la vitesse de diffusion en jouant sur la vitesse de balayage en potentiel. La forme générale de la réponse voltampérométrique "intensité-potentiel" pour un transfert de charge Nernstien, est un pic de hauteur proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive. Cette méthode permet de juger de la réversibilité du processus électrochimique, de déterminer le mécanisme à l'électrode ainsi que les constantes de vitesse du transfert de charge de certaines réactions électrochimiques.

Le potentiel appliqué à l'électrode est triangulaire et symétrique. La relation exprimant le potentiel de l'électrode dans le cas simple d'une réduction électrochimique est la suivante:

$$\begin{aligned} (0 < t < \lambda) \quad E &= E_i - vt && \text{au balayage "aller"} \\ (t > \lambda) \quad E &= E_i - 2v\lambda + vt && \text{au balayage "retour"} \end{aligned}$$

où:

- E_i : potentiel initial (volt),
- v : vitesse de balayage (volt/seconde),
- t : temps écoulé depuis le début du balayage,
- λ : temps écoulé entre le début du balayage "aller" et l'inversion du sens de balayage.

4.7.2 Allure et caractéristiques des courbes intensité-potentiel, dans le cas des réactions électrochimiques sans complications cinétiques

Dans le cas d'une espèce électroactive pour laquelle le transfert électronique est réversible, on observe un pic cathodique correspondant à la réduction de l'espèce, puis un pic anodique correspondant à la ré-oxydation du produit de réduction dont les caractéristiques sont représentées sur la Figure II-6. La forme du pic retour du voltampérogramme dépend du temps d'inversion du balayage, c'est à dire de la valeur de E_λ où est produite cette inversion; il convient que cette valeur ne soit pas trop proche du potentiel du pic aller ($E_p - E_\lambda > 35 \text{ mV}$).

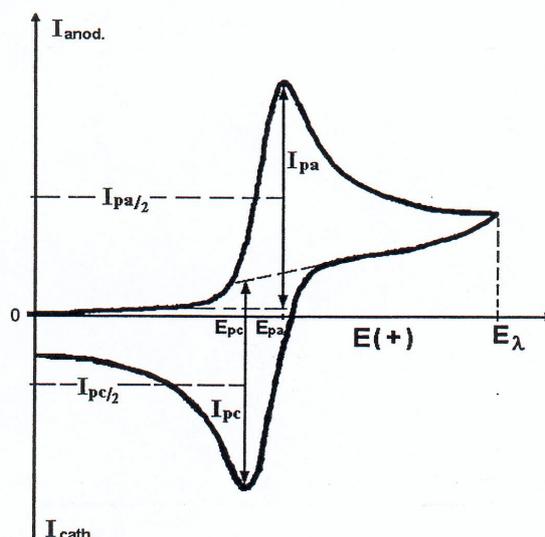


Figure II-6 : Grandeurs expérimentales mesurées par voltampérométrie cyclique.

La forme de courbe intensité-potentiel traduit une compétition entre la vitesse de la réaction électrochimique et la vitesse de diffusion, celle-ci étant liée à la vitesse balayage de potentiel. Un système considéré comme réversible (rapide) aux faibles vitesses de balayage

peut être rendu quasi-réversible (semi-rapide), voire même irréversible (lent), en augmentant cette vitesse de balayage.

Randles²⁹ et Sevcik³⁰ ont développé les expressions mathématiques concernant la voltampérométrie à balayage linéaire de tension sur électrode plane pour des systèmes réversibles et Delahay³¹ pour des systèmes irréversibles. Matsuda³² les a étendues aux systèmes quasi-réversibles.

Les calculs mathématiques de Matsuda font intervenir un paramètre Λ , qui traduit la compétition entre la vitesse de la réaction électrochimique et la vitesse de balayage de potentiel défini par:

$$\Lambda = \frac{k_s}{\left[D \left(\frac{nF}{RT} \right) v \right]^{1/2}}$$

où: k_s : constantes de vitesse de transfert de charge au potentiel standard ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)

v : vitesse de balayage ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$)

D : constante de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

n : nombre d'électrons échangés

Pour les réactions électrochimiques sans complications cinétiques, Matsuda compare la vitesse de transfert de charge et la vitesse de diffusion, et définit ainsi en fonction du paramètre adimensionnel Λ , les trois types de systèmes électrochimiques:

- | | |
|---------------------------------------|--------------------------|
| 1) $\Lambda > 15$ | système réversible |
| 2) $15 > \Lambda > 10^{-2(1+\alpha)}$ | système quasi-réversible |
| 3) $\Lambda < 10^{-2(1+\alpha)}$ | système irréversible |

Les pics obtenus sont caractérisés par les grandeurs suivantes:

i_p = courant de pic,

E_p = potentiel de pic,

$E_{p/2}$ = potentiel de pic (= valeur de E pour $i = i_p/2$)

*** Systèmes réversibles**

$$i_{p,c} = -2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A C_O D_O^{1/2} v^{1/2}$$

$$i_{p,a} = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} AC_R D_R^{1/2} v^{1/2}$$

$$\text{si : } D_O = D_R \Rightarrow \frac{i_{p,a}}{i_{p,c}} = 1$$

$$E_{p,c} = E_{1/2} - \frac{0,029}{n} \text{ volts à } 25^\circ\text{C}$$

$$E_{p,a} = E_{1/2} + \frac{0,029}{n} \text{ volts à } 25^\circ\text{C}$$

E_p est indépendant de la vitesse de balayage.

Le potentiel de demi-vague $E_{1/2} = \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2}$, est assimilé au potentiel standard apparent, E^0 , du système redox étudié.

Pour un balayage « aller-retour », la différence de potentiel entre les pics anodique et cathodique s'exprime par :

$$\Delta E_p = |E_{p,c} - E_{p,a}| = \frac{0,058}{n} \text{ volt}$$

*** Systèmes quasi-réversibles**

$$i_{p,c} = -2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} AC_O D_O^{1/2} v^{1/2} K(\Lambda, \alpha)$$

$$E_{p,c} = E_{1/2} - \frac{0,026 \cdot \Xi(\Lambda, \alpha)}{n} \text{ volts}$$

$$E_{p/2} = E_p + \frac{0,026 \cdot \Delta(\Lambda, \alpha)}{n} \text{ volts}$$

Les fonctions $K(\Lambda, \alpha)$, $\Xi(\Lambda, \alpha)$ et $\Delta(\Lambda, \alpha)$ ont été introduites par MATSUDA pour définir i_p et E_p . Leurs valeurs numériques sont accessibles à partir d'abaques.

*** Systèmes irréversibles ou transferts de charge lents**

$$i_{p,c} = -2,99 \cdot 10^5 n(\alpha n)^{1/2} AC_O D_O^{1/2} v^{1/2}$$

$$E_p = E^0 - \frac{1}{\alpha n} \left(0,067 - 0,059 \lg \frac{k_s}{D_O^{1/2}} + \frac{0,059}{2} \lg(\alpha n v) \right) \text{ volts à } 25^\circ\text{C}$$

$$|E_{p,c} - E_{p/2}| = \frac{0,048}{\alpha n} \text{ volt à } 25^\circ\text{C}$$

Dans ce cas, les valeurs des potentiels de pic E_p dépendent de la vitesse de balayage.

Le tracé $E_{pc} = f(\lg v)$ donne une droite de pente $-\frac{0,030}{\alpha n}$ volt par unité logarithmique.

Ainsi, pour deux vitesses de balayage v_1 et v_2 , la différence de pics cathodiques correspondants a pour expression :

$$|E_{p_2} - E_{p_1}| = \frac{0,030}{\alpha n} \lg \frac{v_1}{v_2}$$

4.7.3 Dispositif expérimental

Les mesures voltampérométriques ont été réalisées au Laboratoire d'Electrochimie Analytique du Prof. A. Louati à Mulhouse, à l'aide d'un ensemble électrochimique classique à trois électrodes représenté à la (Figure II-7).

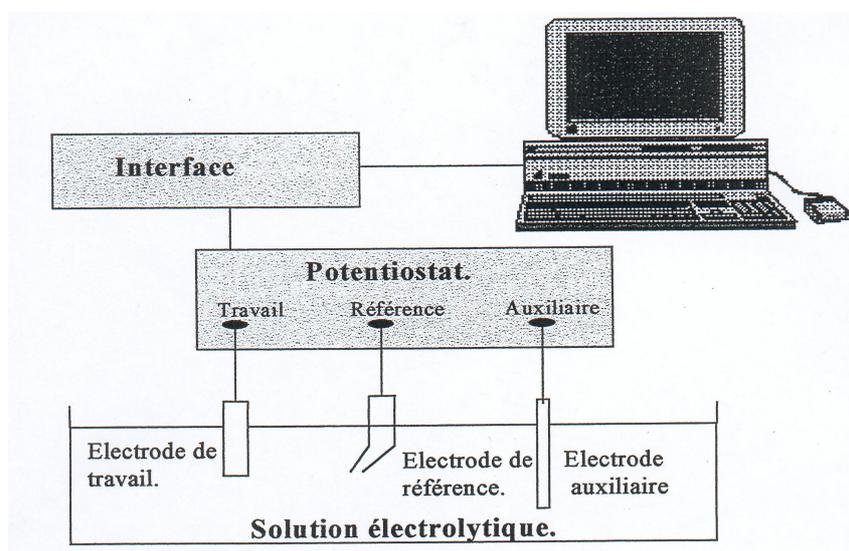


Figure II-7 : Montage électrochimique classique à trois électrodes.

Il est constitué par :

- Un potentiostat EG&G modèle 263 A muni d'un logiciel électrochimique (EG&G PAR M270) connecté à une cellule d'électrolyse (Figure II-8).

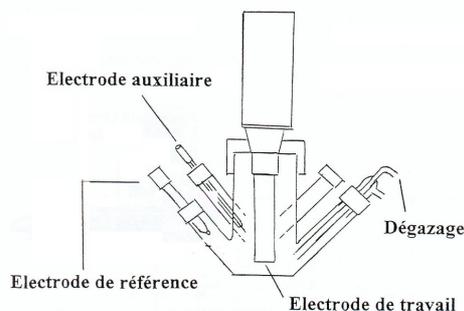


Figure II-8 : Schéma de la cellule utilisée.

- La cellule qui contient : une électrode de référence au calomel dans KCl saturé (ECS), une contre électrode en platine et l'électrode de travail. Dans notre cas, nous avons utilisé une électrode à pâte de carbone modifiée.

L'étude des matériaux décrits dans ce travail nécessite leur incorporation à l'électrode de travail. En effet, ces composés sont insolubles dans la plupart des solvants. De plus, leur solubilisation entraîne généralement la destruction de leur charpente qui leur donne leur spécificité. Leur étude électrochimique nécessite donc leur incorporation directe dans l'électrode.

Les électrodes modifiées à pâte de carbone contiennent le matériau à étudier et un liant. Dans notre cas le liant employé est une huile minérale. C'est un liant non conducteur qui implique que la réaction électrochimique se limite à la surface de l'électrode, le cœur de la pâte n'y participant pas.

La composition caractéristique en masse se situe dans la gamme suivante :

- matériau à analyser (zéolithe, système mésoporeux....) : 12 à 40% en masse,
- carbone : 40 à 68% en masse,
- huile minérale : 20 à 30% en masse.

Le matériau et le carbone sont d'abord soigneusement broyés et mélangés avant d'ajouter le liant. Ce mélange donne naissance à un matériau présentant la texture d'une pâte. Cette pâte est introduite dans un support en polytétrafluoroéthylène (PTFE) de 3 mm de diamètre sur 1 à 2 mm d'épaisseur. Le contact électrique est assuré par une tige de carbone vitreux de même diamètre.

Les mesures ont été effectuées sous argon en milieu aqueux et en présence de KCl comme électrolyte support.

5 Tests catalytiques

5.1 Oxydation du phénol en milieu aqueux

5.1.1 Montage

La réaction est mise en œuvre dans un réacteur statique en Pyrex d'un volume de 250 ml, comportant une double enveloppe et équipé d'une électrode de pH, d'un agitateur magnétique et d'une seringue de prélèvement. Ce réacteur est maintenu sous flux d'air à pression atmosphérique et à la température souhaitée (25° ou 40°C), grâce à une circulation d'huile thermostatée. La régulation du pH est réalisée par ajout d'acide (H₂SO₄ 0,1M) ou de base (NaOH 0,1M). Cette enceinte en verre transparent permet, en outre, de visualiser en permanence l'aspect de la solution au cours de la réaction et se révèle totalement inerte vis-à-vis de la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène et de l'oxydation de la matière organique.

Les caractéristiques de fonctionnement de ce réacteur sont reproduites à la Figure II-9.

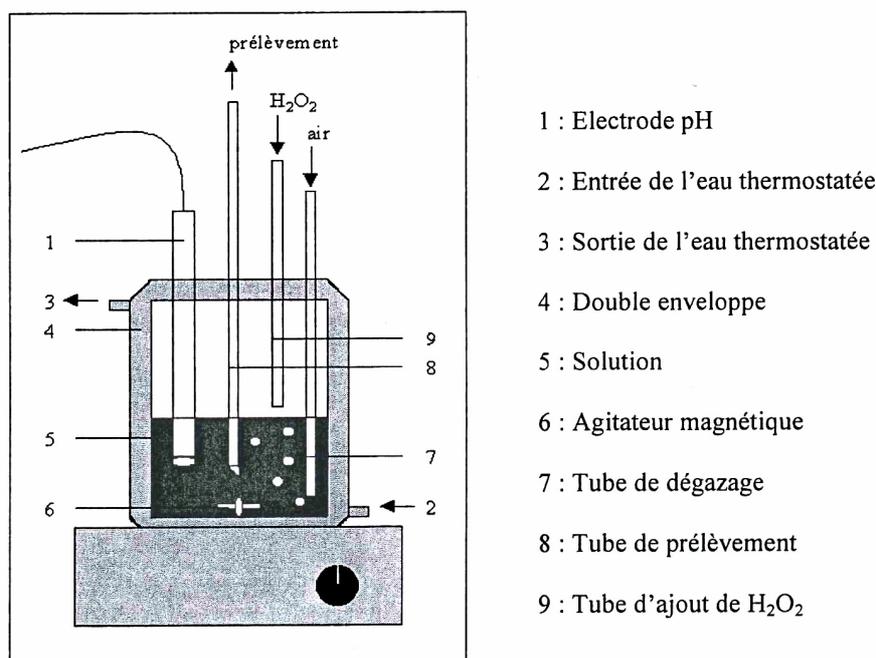
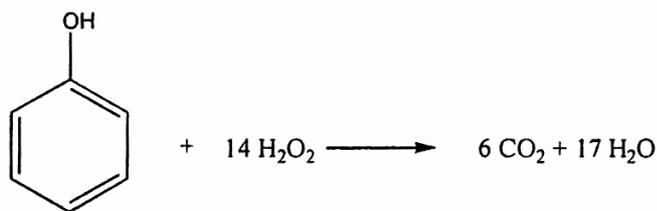


Figure II-9 : Schéma du réacteur "semi-batch".

5.1.2 Mode opératoire

Le mélange réactionnel, constitué du catalyseur en suspension dans la solution phénolique (100 mL, $5 \cdot 10^{-4}$ M), est mis sous agitation sous flux d'air. Une homogénéisation de 15 min (sous agitation) est ensuite réalisée, afin d'estimer le pourcentage de phénol adsorbé à la surface du catalyseur. Le pH de la solution est mesuré puis un premier ajustement est effectué avec la solution d'acide, afin de stabiliser le pH à une valeur proche de 3,7. Finalement, on procède à l'ajout du peroxyde d'hydrogène (0,1 M) en mode continu et à débit constant ($2 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$), grâce à une pompe de type Dosimat 725 Metrohm. Le temps zéro de la réaction coïncide avec l'addition de H₂O₂ dans le réacteur. Pendant la durée totale de la réaction (4 h), on veillera à assurer un contrôle strict du pH.

Dans nos conditions de réaction, nous ajoutons 8 mL de peroxyde d'hydrogène ($2 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$) de concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en 4 heures, ce qui correspond à un excès stœchiométrique de 1,14 par rapport au phénol. En effet, il faut 14 moles d'H₂O₂ pour oxyder totalement 1 mole de phénol (Équation II-8).



Équation II-8 : Réaction d'oxydation totale du phénol.

Des prises d'échantillons sont effectuées à intervalles de temps réguliers, après séparation des phases liquide/solide par filtration sur une membrane Millipore en acétate de cellulose (diamètre de pores de 0,45 μm). Le dosage des produits contenus dans la solution est réalisé parallèlement par chromatographie liquide à haute performance Waters (HPLC) et par un analyseur de carbone.

Au cours de chaque test, les principaux paramètres déterminés sont le pH, le carbone organique total (COT), ainsi que les concentrations en substrat et en produits intermédiaires issus de l'oxydation.

5.1.3 Analyses du milieu réactionnel

5.1.3.1 Dosage du phénol et des produits d'oxydation par HPLC

Les concentrations en composés organiques sont mesurées, après prélèvement avec une seringue munie d'un filtre millipore, d'une petite quantité de solution du mélange réactionnel, transférée ensuite dans un flacon pour analyse HPLC.

La séparation des composés organiques est effectuée sur une colonne Aminex HPX-87H (Biorad), permettant l'analyse du phénol (Ph), de l'hydroquinone (HQ), de la quinone (Q), du catéchol (CAT) et des acides carboxyliques légers, après injection de 10 μl de solution. L'intégration du signal est réalisée par le logiciel Waters Millennium32. Les caractéristiques de cette colonne sont présentées dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 : Caractéristiques de la colonne Aminex HPX-87H utilisée pour le dosage du phénol et des produits d'oxydation.

Détecteur	Waters 2996
Phase mobile	H_2SO_4 à $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
Débit	$0,7 \text{ mL.min}^{-1}$
Température	45°C
Longueur d'onde	190-310 nm

L'étalonnage est obtenu par analyse de solutions de produits purs à concentrations variables de $5 \cdot 10^{-5}$ à $5 \cdot 10^{-3}$ M et est effectué dans les conditions de l'analyse (débit, nature et concentration de l'éluant...).

L'évolution de la concentration en substrat est calculée à l'aide de l'Équation II-9.

$$\text{Équation II-9 : \%Phénol}_{\text{éliminé}} = \frac{([\text{phénol}]_0 - [\text{phénol}]_t)}{[\text{phénol}]_0}$$

$[\text{phénol}]_0$: concentration en phénol à l'instant zéro de la réaction

$[\text{phénol}]_t$: concentration en phénol à l'instant t de la réaction

5.1.3.2 Dosage du carbone organique et inorganique dissous

Les dosages de carbone (organique COT, inorganique CI et total CT) sont réalisés à l'aide d'un analyseur de carbone de type Dohrmann DC 190. L'analyseur de carbone comporte un réacteur de combustion en quartz contenant un catalyseur de platine, parcouru par un flux continu d'oxygène ($200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) et placé à une température de 700°C .

La mesure de carbone total (CT) est réalisée par injection de $100 \mu\text{L}$ d'échantillon dans la chambre CT du réacteur. Les composés organiques subissent alors une oxydation totale en CO_2 et H_2O . Le CO_2 provenant aussi bien du CO_2 inorganique (CO_2 , CO_3^{2-} , HCO_3^- , HCO_2^+), que de l'oxydation des composés organiques, est alors entraîné par le flux continu d' O_2 à travers un réacteur "carbone inorganique" (CI), le condenseur, le séparateur liquide/gaz et un siphon humidifié. La quantité de CO_2 est alors mesurée par un détecteur infrarouge.

La mesure du carbone inorganique présent dans l'échantillon se réalise ensuite par injection directe, après prélèvement de $100 \mu\text{l}$ de la solution à doser, dans le réacteur CI maintenu à température ambiante et contenant une solution d'acide orthophosphorique à 20%.

Le carbone organique total est obtenu par différence entre le carbone total et le carbone inorganique. L'abattement de carbone organique total déterminé en pourcentage est calculé comme suit :

$$\text{Équation II-10 : Abattement de COT (\%)} = \frac{(\text{COT}_0 - \text{COT}_t)}{\text{COT}_0} \times 100$$

COT_0 : Carbone organique total en solution avant l'ajout du catalyseur (une concentration de phénol de $5 \cdot 10^{-4}$ M représente $36 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de COT)

COT_t : Carbone organique total contenu dans l'échantillon à l'instant t

Le principe de l'appareil de mesure du COT est présenté Figure II-10.

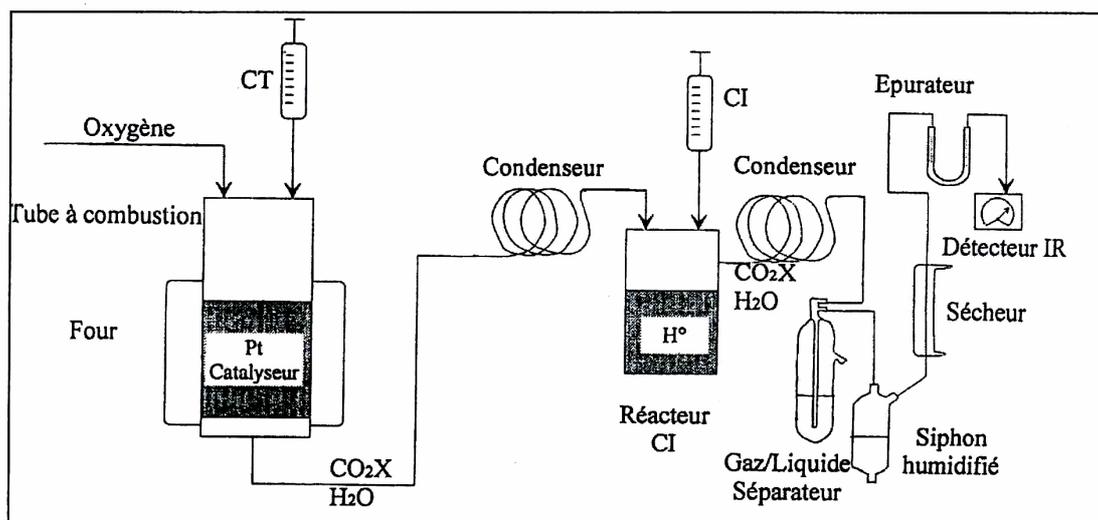


Figure II-10 : Schéma de principe du COT Dohrmann DC 190

5.2 Décomposition de l'oxyde nitreux

La décomposition thermocatalytique de l'oxyde nitreux selon la réaction suivante a également été étudiée.



Dans une cellule en quartz, environ 30 mg de catalyseur sont dégazés sous hélium pendant 1 heure à 450°C et refroidi jusqu'à température ambiante. L'oxyde nitreux est ensuite envoyé par pulses réguliers sur le lit catalytique sous balayage d'hélium. Une rampe de 4°C min⁻¹ est appliquée jusqu'à 900°C durant les pulses. Le catharomètre en sortie de cellule mesure par différence de conductivité, la concentration du gaz en oxyde nitreux.

La concentration en N₂O décrit une courbe en S au fur et à mesure que l'activité du catalyseur augmente (avec l'augmentation de la température). Le paramètre de comparaison choisi pour évaluer l'activité de nos catalyseurs est la température de demi conversion de N₂O.

6 Références bibliographiques

- ¹ S. Valange, thèse de doctorat, Université de Haute Alsace, (2000).
- ² D. Y. Zhao, J. Y. Sun, Q. Z. Li et G. D. Stucky; *Chem. Mater.*, 12 (2000) 275.
- ³ S. Valange, J.L. Guth, F. Kolenda, S. Lacombe, Z. Gabelica, *Microp. Mesop. Mater.*, 35-36 (2000) 597.
- ⁴ G.R. Meima, B. G. Decker, A.J. van Dillen, J. W. Geus, J.E. Bongaarts, F.R. van Buren, K. Delcourt J.M. Wigman, *Stud. Surf. Sci. Catal. (Preparation of Catalysts)* B. Delmon, P.Jacobs, G. Poncelet (eds) 31 (1987) 83.
- ⁵ P.H. Berben, A. Scholten, M.K. Titulaer, N. Brahma, W. J. J. van der Wal et J. W. Geus, *Stud. Surf. Sci. Catal. (Catalyst deactivation)* B. Delmon, et G. Froment (eds), 34 (1987) 303.
- ⁶ A.Q.M. Boon, thèse de doctorat, Université d'Utrecht, Nederland (1990).
- ⁷ D.E. Stobbe, , thèse de doctorat, Université d'Utrecht, Nederland (1990).
- ⁸ L. Boot, A.J. van Dillen, J. W. Geus, F.R. van Buren, et J.E. Bongaarts, *Stud. Surf. Sci. Catal. (Preparation of Catalysts)* G. Poncelet G. Martens, B. Delmon, P.Jacobs et P. Grange (eds) 91 (1995) 159.
- ⁹ P.J. van den Brink, thèse de doctorat, Université de Utrecht, Nederland (1992).
- ¹⁰ L.M. Knijff, thèse de doctorat, Université de Utrecht, Nederland (1993).
- ¹¹ P. Pascal, Nouveau traité de chimie minérale, Tome XVIII, Complexes du fer, cobalt et nickel, Paris, Masson, (1959).
- ¹² S. Wu, Y. Han, Y-C. Zou, J-W. Song, L. Zhao, Y. Di, S-Z. Liu, F-S. Xiao ; *Chem. Mater.* 16 (2004) 486.
- ¹³ M. Alves, H. O. Pastore, *Microporous and Mesoporous Materials* 47, 2001, 397-406.
- ¹⁴ N. He, C. Yang, Q. Day, J. Wang, C. Yuan, Z. Lu, *Journal of Thermal Analysis and Cal.*, 61 (2000) 827.
- ¹⁵ B. Echchahed, A. Moen, D. Nicholson, L. Bonneviot, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 1716.
- ¹⁶ W. Zhao, Y. Luo, P.Deng, Q. Li, *Catalysis Letters*, 73 (2001) 2.
- ¹⁷ A. Tuel, *Microporous and Mesoporous Materials*, 27 (1999) 151.
- ¹⁸ K. S. W. Sing, D. H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol et T. Siemieniewska; *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 603.
- ¹⁹ D. Marseault, thèse de doctorat, Université de Haute Alsace (1999).
- ²⁰ S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309.
- ²¹ K. S. W. Sing, *Chem. Ind.*, (1968) 1520.
- ²² F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, "Adsorption by powders and porous solids : principles, methodology and application" , Academic Press, London (1999).
- ²³ M. Jaroniec, M. Kruk, J.P. Olivier, *Langmuir*, 15 (1999), 5410.
- ²⁴ E. P. Barrett, L. G. Joyner et P. P. Halenda ; *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.
- ²⁵ (a) A. Sayari, M.Kruk, M. Jaroniec, *Catal. Letters*, 49 (1997) 147,
(b) A. Sayari, M.Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2499.
- ²⁶ L.A. Rios, P. Weckes, H. Schuster, W.F. Hoelderich, *J. Catal.*, 232 (2005) 19.
- ²⁷ A. Chenite, Y. Lepage, A. Sayari, *Chem. Mater.*, 7 (1995) 1015.
- ²⁸ A. Paul, Webb, *MIC Technical publications* (2003).
- ²⁹ J.E.B. Randles, *Trans. Farad. Soc.*, 44 (1948) 327.
- ³⁰ A. Sevcik, C. Czech, *Chem. Commun.*, 13 (1948) 349.
- ³¹ P. Delahay, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 1190.
- ³² H. Matsuda, T. Ayabe, *Z. Electrochem.*, 59 (1955) 494.

Chapitre 3

Résultats et discussion sur les composites Fe-SiO₂

Chapitre 3

III. Résultats et discussion sur les composites Fe-SiO₂

Nous étudierons et commenterons dans ce chapitre les principales informations fournies par les différentes techniques de caractérisations de nos catalyseurs au fer supporté sur les matériaux purement siliciques, ainsi que les résultats catalytiques obtenus avec certains d'entre eux.

Nous présenterons, dans un premier temps, une étude préliminaire de quelques composites dont les propriétés finales ne se sont pas révélées entièrement satisfaisantes mais dont la caractérisation nous a été utile pour explorer d'autres voies de préparation plus prometteuses. Il s'agit des composites suivants:

- Fer supporté sur silice de type MCM-41
- Fer supporté sur silice de type SBA-15 (imprégnation humide)
- Fe-SBA-15 préparé par synthèse directe

Cette étude préliminaire nous a conduits à explorer en profondeur l'introduction de la phase active (oxyde de fer) sur le support SBA-15 purement silicique par la voie d'imprégnation sèche, apparemment plus à même de générer des phases catalytiques stables, bien dispersées et d'activité prometteuse. Cette partie, développée et discutée plus en détail, constitue la charpente de ce chapitre.

Tous ces solides, et, plus particulièrement, les composites impliquant le fer introduit dans le réseau poreux d'une silice de type SBA-15 par imprégnation sèche, seront caractérisés par les techniques appropriées qui mettront en évidence les caractéristiques texturales et structurales (DRX, adsorption d'azote, diffraction électronique...) mais aussi compositionnelles des supports (analyse chimique, microscopie électronique, EDX...), ainsi que la nature, morphologie, dispersion... des espèces "fer" adsorbées (microscopie électronique, EDX, RTP, voltampérométrie...). En particulier, une étude par analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle combinée (ATG-ATD), nous permettra de contrôler la formation et la stabilisation de l'oxyde de fer par calcination de divers précurseurs (étude de la dégradation des sels de Fe seuls ou supportés). Par ailleurs, la facilité des diverses "espèces Fe" à se réduire ou s'oxyder chimiquement (RTP) ou électriquement (voltampérométrie), ainsi que leur résistance à la lixiviation, permettront d'appréhender la nature des interactions entre les particules à base de fer et le support silicique, complétant et/ou confirmant ainsi les indications préliminaires obtenues par ATG-ATD.

Dans un second stade, nous essaierons de justifier ces interactions sur base d'un modèle original impliquant d'abord un confinement optimal du chélate sur la surface interne de la mésophase via des interactions de type « pont hydrogène », suivi de l'ouverture du ligand, la libération des cations Fe(III) et leur immédiate stabilisation, essentiellement au niveau des micropores, par réaction de type acide (silanols de la silice) – base (oxyde de fer).

La dernière partie décrira les résultats des tests catalytiques d'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène en milieu aqueux et de décomposition du protoxyde d'azote en phase gaz, qu'on tentera de corréliser éventuellement avec la taille et la dispersion des particules ou la force de leur interaction avec le support.

1 Préparation et caractérisation préliminaire des catalyseurs de type Fe/MCM-41

Une première série de catalyseurs est obtenue par imprégnation humide en grand volume de nitrate de fer (III), d'éthylènediaminetétraacétate(III) de sodium ou de gluconate de fer (II), sur un support Si-MCM-41. Les détails de ces préparations sont donnés dans la partie expérimentale. Nous commenterons brièvement leurs caractéristiques.

1.1 Analyses DRX des silices MCM-41 imprégnées

1.1.1 Analyse DRX aux petits angles (domaine mésoporeux)

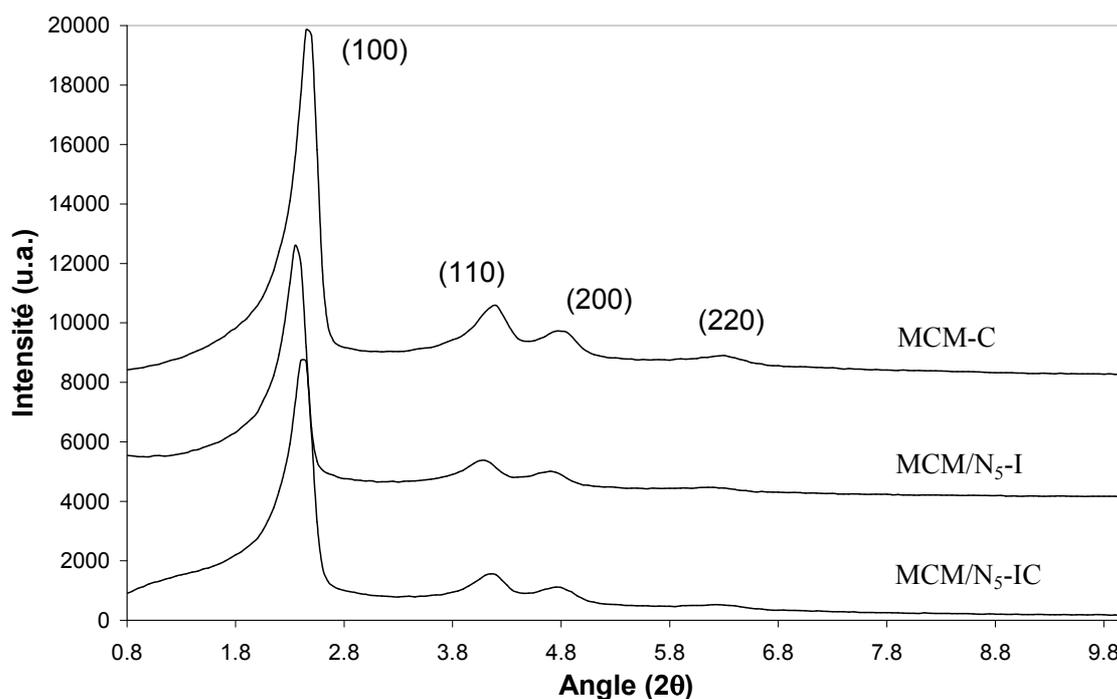


Figure III-1 : Diffractogramme de rayons X aux petits angles du support MCM-41 calciné (MCM-C), imprégné par le nitrate de fer (MCM/N₅-I) et re-calciné (MCM/N₅-IC).

Lors d'une imprégnation du support par le nitrate de fer, la structure poreuse hexagonale du composite est conservée. Les intensités diminuent mais les trois premières raies caractéristiques (100), (110) et (200) sont toujours visibles après imprégnation et re-calcination du composite (Figure III-1).

Le support est beaucoup moins stable lors d'une imprégnation par les chélates. Des altérations du support ont pu être observées lors d'imprégnation par les chélates EDTA (Figure III-2) ou gluconate de fer (Figure III-3).

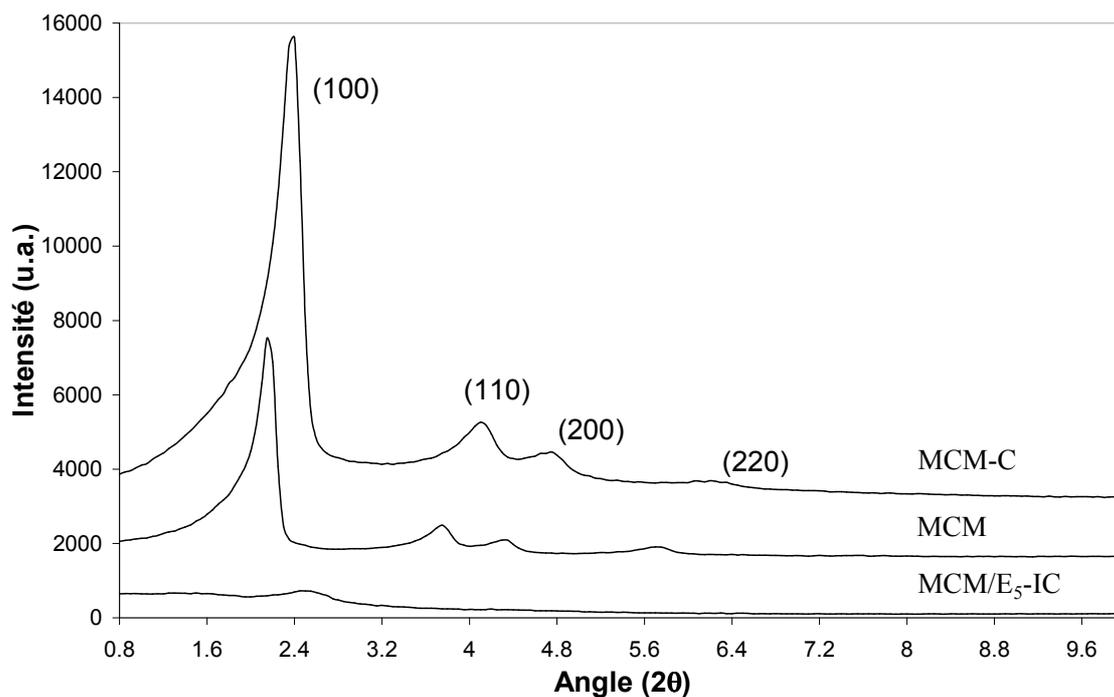


Figure III-2 : Diffractogramme de rayons X aux petits angles du support MCM-41 (MCM), calciné (MCM-C), imprégné par l'éthylènediaminetétraacétatoferrate(III) de sodium et re-calciné (MCM/E₅-IC).

Après imprégnation, séchage et calcination, on observe dans les deux cas une forte diminution de l'intensité du pic principal (100) ainsi que la disparition des trois autres pics caractéristiques. L'organisation du solide est donc fortement altérée.

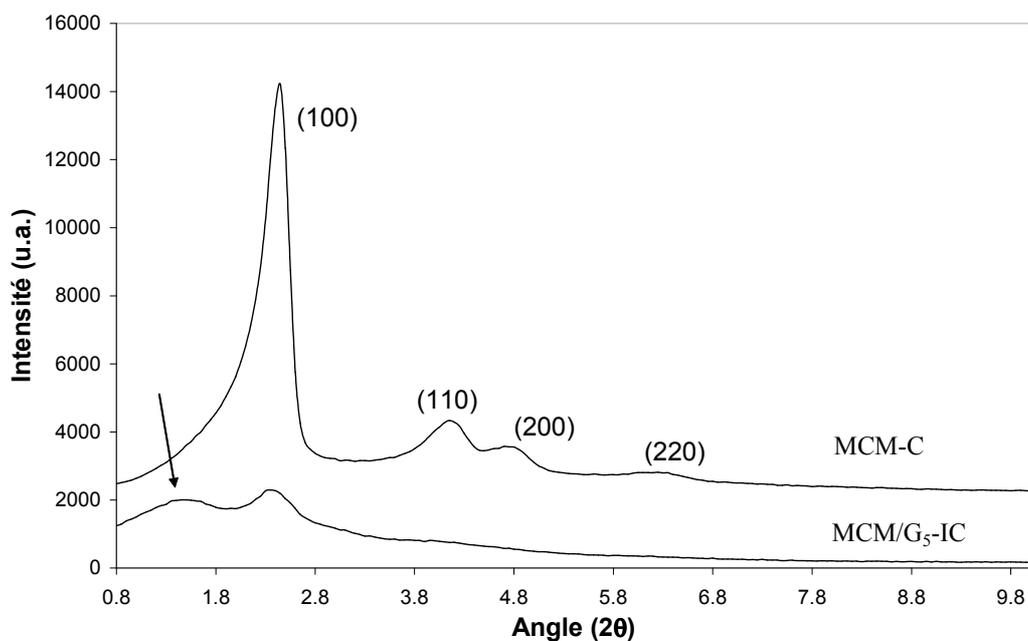


Figure III-3 : Diffractogramme de rayons X aux angles faibles du support MCM-41 calciné, imprégné par le gluconate de fer(II) et re-calciné.

Dans le cas d'une imprégnation par le gluconate, un pic apparaît avant le pic principal (flèche, Figure III-3). Rigoureusement la présence d'un pic situé aux angles plus faibles serait la conséquence d'une organisation plus ou moins régulière de pores d'un diamètre supérieur à celui de la phase MCM-41. Il est probable, étant donné la faible épaisseur des parois siliciques, que certaines d'entre elles aient été détruites lors de l'imprégnation, donnant lieu localement à l'apparition de porosités de diamètre supérieur selon, par exemple, le mécanisme suivant (Figure III-4) :

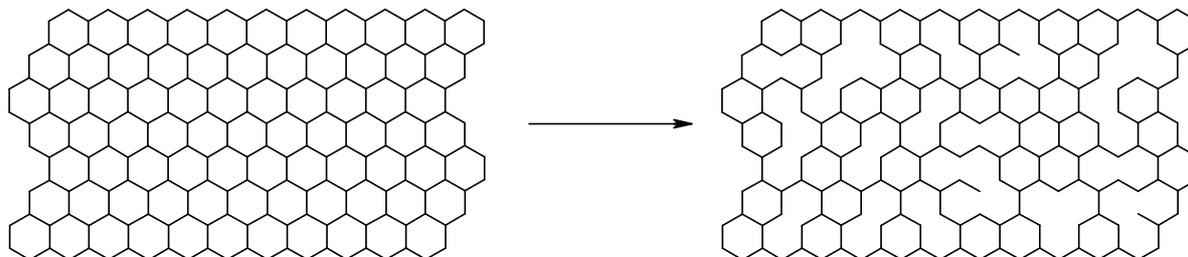


Figure III-4 : Exemple de disparition du réseau mésoporeux hexagonal par destruction partielle de parois siliciques.

Cette dégradation du réseau peut s'expliquer si l'on considère que l'anion du chélate introduit dans les canaux de la mésophase interagit avec les parois, par exemple via des interactions de type hydrogène, et que sa destruction ultérieure par calcination abîme probablement les parois siliciques, très minces, du support. Cette dégradation, également observée dans les cas des alumines mésoporeuses à parois minces (chap. 4), est effectivement fortement atténuée dans le cas des silices à parois épaisses, comme la SBA-15.

1.1.2 Analyse DRX aux grands angles (domaine des phases oxydes)

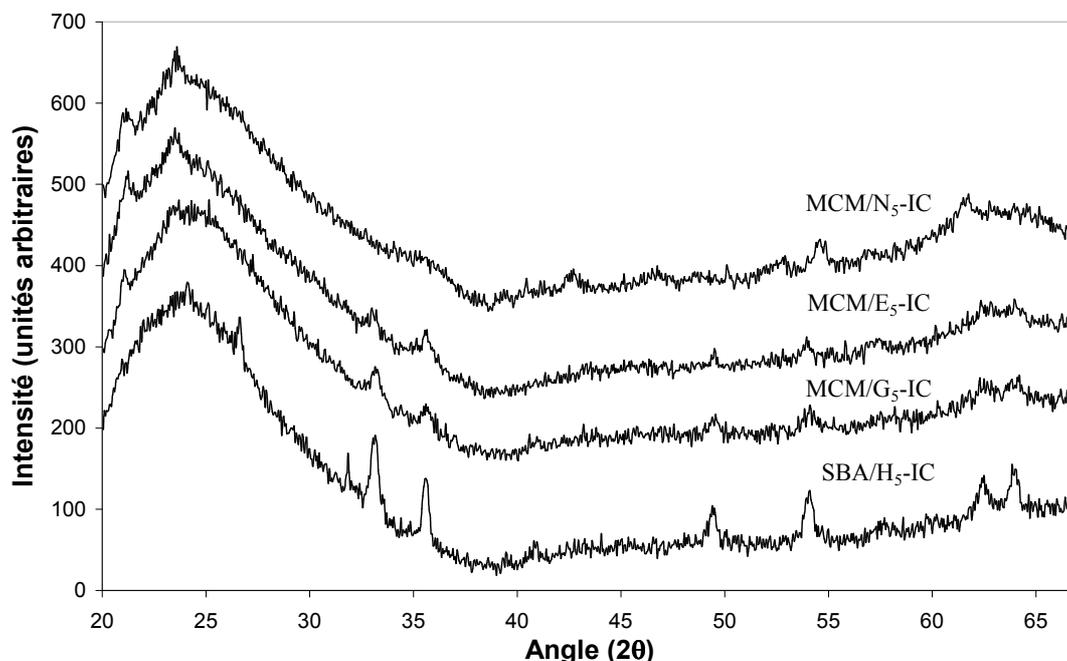


Figure III-5 : Diffractogrammes de rayons X sur le domaine des oxydes des catalyseurs préparés à partir du support MCM-41.

La DRX aux grands angles des catalyseurs supportés sur MCM-41 montre, dans tous les cas, une série de raies de diffraction caractéristiques de la phase oxyde Fe₂O₃. Ces diffractions sont comparables à celles d'un échantillon préparé par broyage de cristaux de Fe₂O₃ et de support SBA-15 dans les mêmes proportions. La présence de ces raies indique que la calcination des composites correspondants conduit à la formation de phases de type "oxyde de fer" en cristaux de taille supérieure à environ 10 nanomètres et suggère que ces cristaux doivent se situer sur la surface externe du support, dont le diamètre des canaux ne dépasse pas 3 nm.

1.2 Observation par microscopie électronique

Les clichés MET du catalyseur MCM/E₅-IC présentés sur les Figures III-6 et III-7, montrent clairement l'hétérogénéité du solide. Plusieurs gros agrégats de particules (5-15 nm) sont visibles et essentiellement situés à l'extérieur de la porosité, ce qui confirme les conclusions obtenues à partir des diffractogrammes X. Le réseau hexagonal du support est parfois visible mais de nombreuses zones semblent montrer que cette porosité est défectueuse, ce qui est sans doute provoqué par la dégradation thermique du sel imprégné.

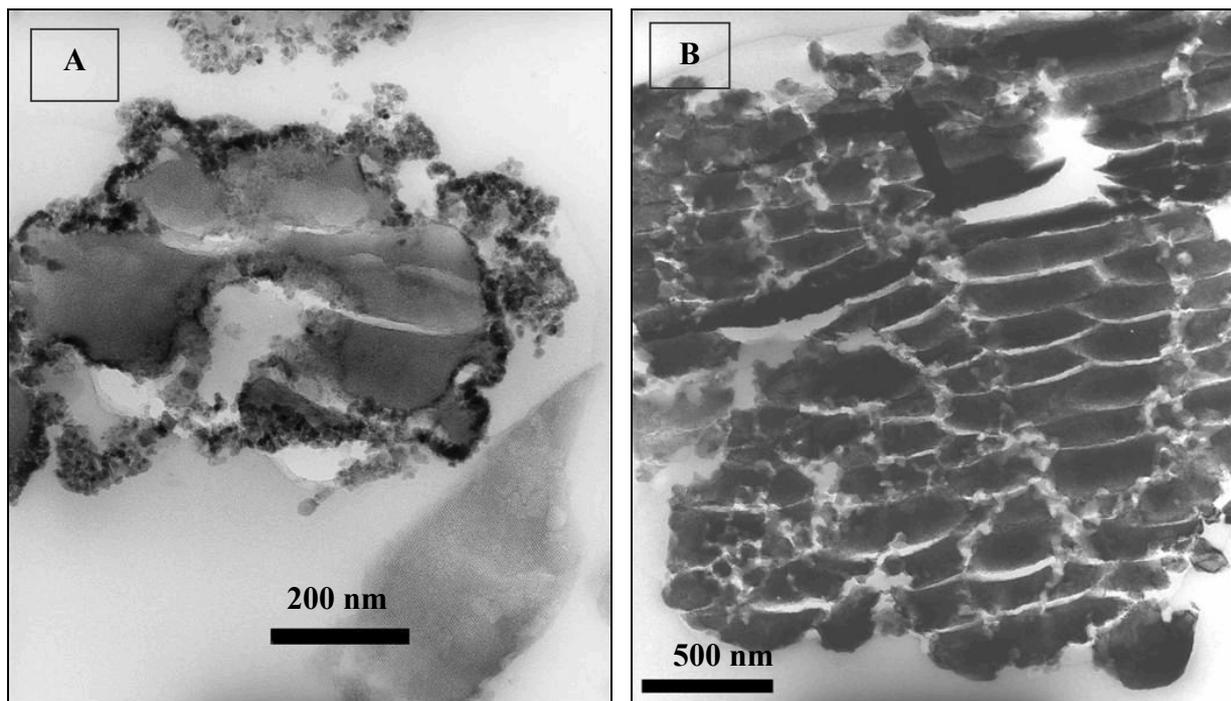


Figure III-6 : Clichés MET du catalyseur MCM/E₅-IC A) vue d'un amas inhomogène B) vue générale.

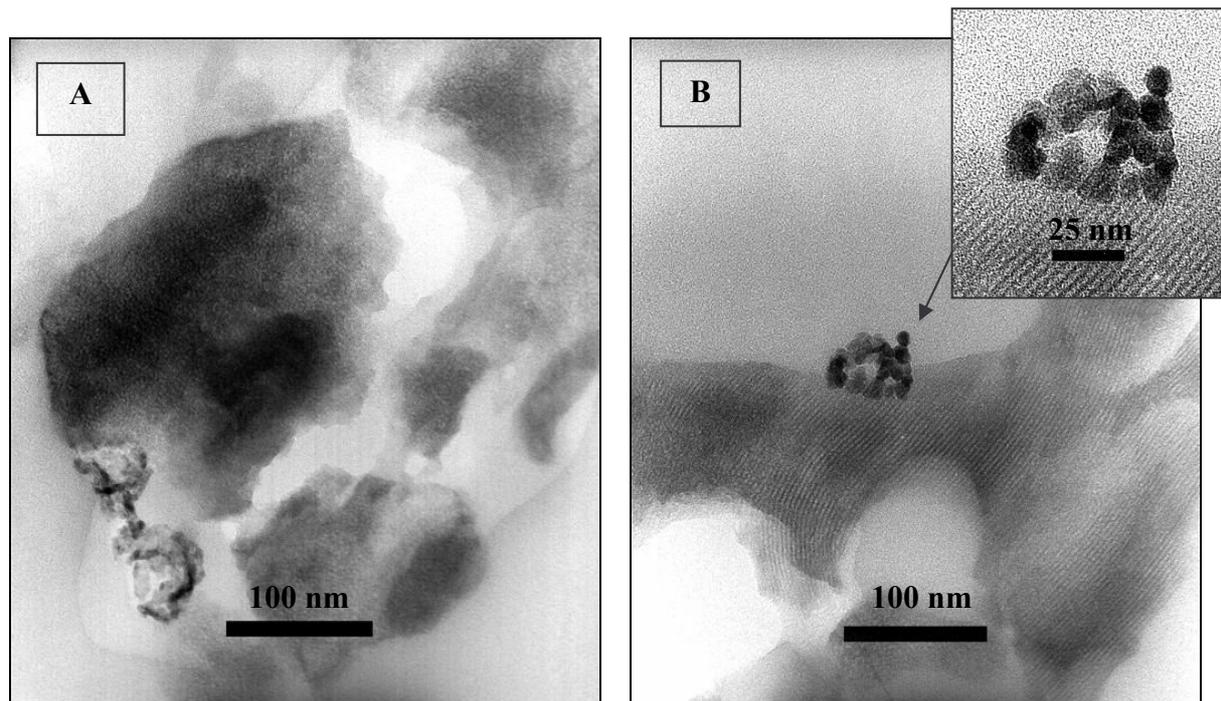


Figure III-7 : Clichés MET du catalyseur MCM/E₅-IC A) vue d'un amas inhomogène, B) détail de particule agglomérée.

1.3 Conclusion concernant la phase Fe/MCM-41 obtenue par imprégnation humide

L'imprégnation humide de la phase MCM-41 n'est pas à retenir puisque le support est partiellement détruit et que les particules d'oxydes de fer se formant essentiellement sur sa surface externe, ont des tailles trop importantes et inhomogènes.

L'étude doit donc porter sur un autre support, aux parois siliciques plus épaisses et dont le diamètre poreux est plus important. La phase hexagonale SBA-15 a été jugée plus intéressante pour la suite de ce travail.

2 Caractérisation des solides Fe/SBA-15 obtenus par imprégnation humide

2.1 Analyse DRX aux petits angles (domaine mésoporeux)

La structure du support SBA-15 n'est pas significativement altérée lors de l'imprégnation humide par l'éthylènediaminetétraacétatoferrate(III) de sodium (Figure III-8). Ce résultat obtenu sur un support de type SBA-15, à comparer avec celui obtenu sur un support de type MCM-41 (Figure III-2), confirme une plus grande stabilité du matériau mésoporeux silicique SBA-15, consécutive à l'épaisseur supérieure des parois de pores (~4 nm pour la SBA-15 contre ~1,5 nm pour la MCM-41).

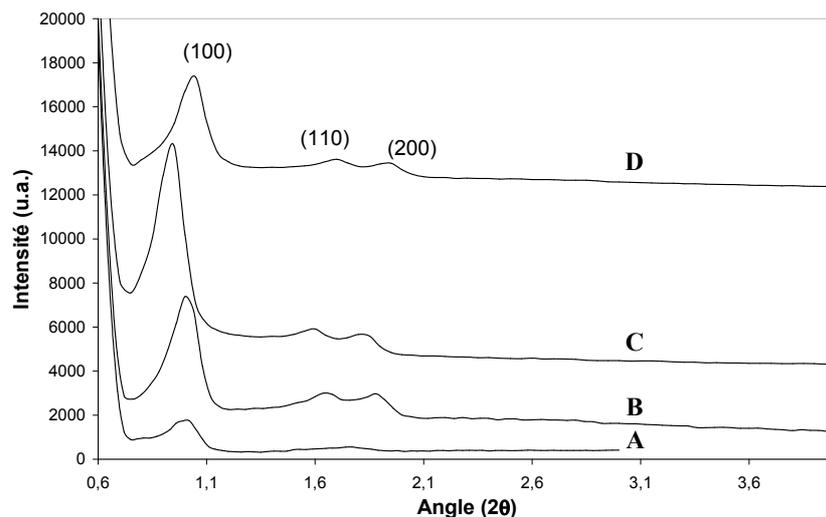


Figure III-8 : Diffractogrammes des solides SBA₉₀ (A), SBA₉₀-C (B), SBA₉₀/E₅-I (C) et SBA₉₀/E₅-IC (D).

Les analyses DRX des composites imprégnés par le gluconate et le nitrate (Figure III-9), confirment les résultats obtenus dans le cas de l'EDTA, la structure silicique conservant son organisation.

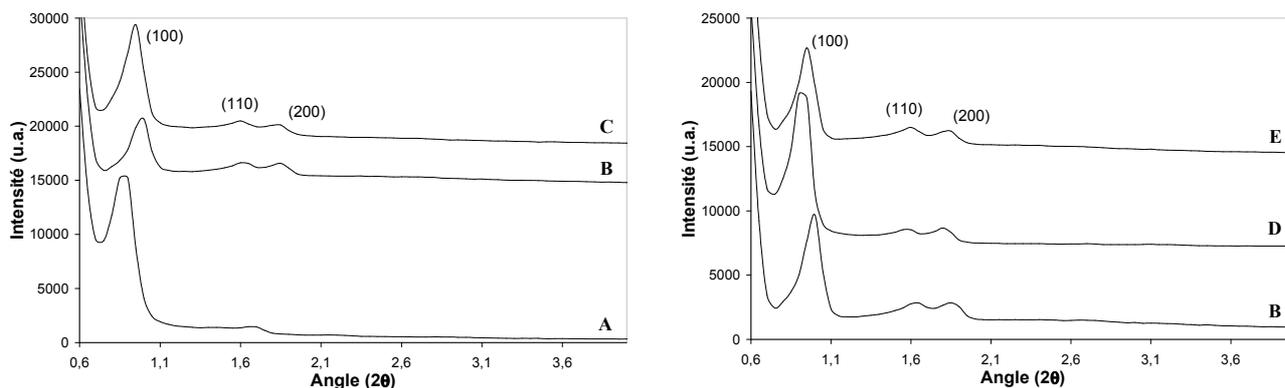


Figure III-9 : Diffractogrammes de rayons X aux petits angles du support SBA₉₀ (A), SBA₉₀-C (B), SBA₉₀/G₅-IC (C), SBA₉₀/N₅-I (D), SBA₉₀/N₅-IC (E).

Cependant parmi tous les composites testés, c'est le composite obtenu par imprégnation avec le chélate EDTA qui semble être le plus dommageable à l'organisation de la structure (Figure III-10), avec une légère diminution de la raie d₁₀₀ (et donc du paramètre de maille a) et une intensité inférieure des raies correspondantes.

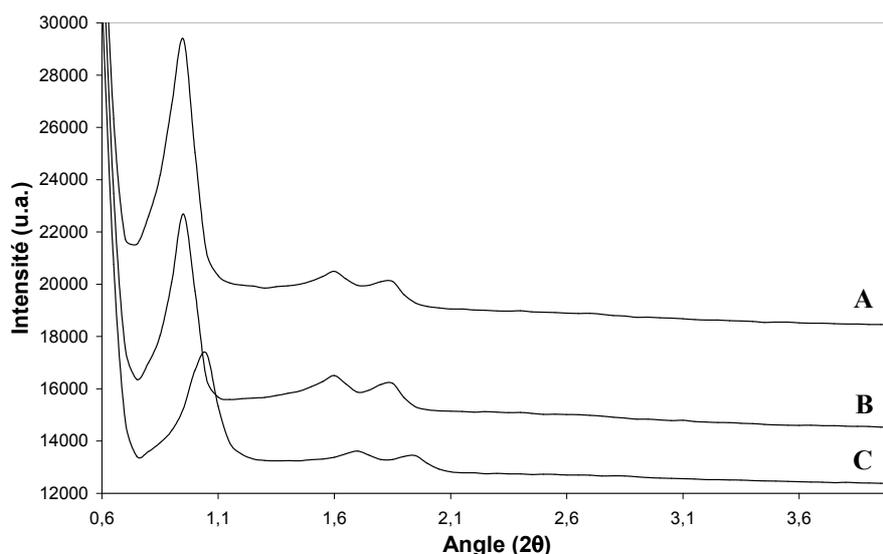


Figure III-10 : Diffractogrammes de rayons X aux petits angles des catalyseurs SBA₉₀/G₅-IC (A), SBA₉₀/N₅-IC (B) et SBA₉₀/E₅-IC (C).

Ce résultat s'explique en considérant la taille relativement importante du chélate EDTA (par rapport à celle des 3 autres sels de Fe) qui adhère aux parois externes du support et le dégrade lors de la calcination. Il est corroboré par l'isotherme d'adsorption d'azote correspondant, qui confirme que la surface spécifique et le volume poreux total du support sont nettement plus faibles dans le cas du composite imprégné par le chélate EDTA que par le gluconate ou le nitrate (Tableau III-1).

Tableau III-1 : Caractéristiques texturales des solides obtenus par imprégnation sur silice SBA-15

Echantillon	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _p (cm ³ .g ⁻¹)
SBA/N ₅ -IC	737	0,92
SBA/E ₅ -IC	567	0,74
SBA/G ₅ -IC	708	0,89

2.2 Discussion

Contrairement à ce qui a été observé pour les matériaux de type MCM-41, la structure silicique de la phase SBA-15 est conservée après imprégnation par la voie humide du nitrate et des chélates de fer. L'épaisseur des parois poreuses de cette structure lui permet en effet de bien résister à l'hydrolyse de la silice lors de l'imprégnation par le nitrate et le gluconate de fer. L'imprégnation par l'éthylènediaminetétraacétatoferrate(III) de sodium provoque, par contre, une forte diminution des propriétés texturales, dont les causes seront discutées dans la partie III-4.4.

L'oxyde de fer introduit sur le support SBA-15 par voie humide n'a pas été caractérisé en termes de localisation, de taille de particules d'oxyde, ni par les tests catalytiques. Nous avons préféré nous concentrer sur une imprégnation sèche du même support par les mêmes

précurseurs, moins dommageable pour la structure du composite et, sans doute, tout aussi efficace en ce qui concerne la genèse des particules d'oxyde de fer.

3 Caractérisation des solides Fe-SBA-15 obtenus par synthèse directe

La préparation de silices au fer par synthèse directe est une voie à envisager pour répondre au problème de l'introduction de l'espèce active dans la structure silicique¹. Ce sont les travaux de Calleja et al², publiés alors que nous finissions les caractérisations de nos solides Fe-SBA-15, qui serviront de référence pour nos catalyseurs, étant donné la similitude des protocoles de synthèse utilisés.

Le produit a été préparé selon le protocole décrit dans le § III 3.3, à partir de FeCl₃. La température de calcination a été diminuée afin de conserver la coordinence tétraédrique du fer. En effet, une calcination à trop haute température provoque l'extraction du fer incorporé dans la charpente silicique et conduit à des espèces octaédriques hors-réseau^{3, 4}.

L'utilisation d'un solvant d'extraction pour éliminer le surfactant organique préserve (comparativement à la calcination) la structure mésoporeuse et la coordination tétraédrique du cation fer de structure^{5, 6}.

Pour la dégradation du phénol en milieu aqueux, la stabilité de l'espèce active (Fe) est l'une des conditions principales exigée pour une bonne activité. En effet, si le fer n'est pas bien stabilisé sur son support, les sous-produits de dégradation du phénol sont susceptibles de le chélater et le lixivier.

3.1 Efficacité des traitements d'élimination du surfactant par analyse élémentaire du carbone et de l'hydrogène dans quelques produits "brut de synthèse" et traités

Tableau III-2 : Analyse élémentaire du carbone dans différents solides

Echantillon	Carbone (% mass.)	Hydrogène (% mass.)
SBA ₁₀₀ /X-Sd _{1,8}	24,7	4,4
SBA ₁₀₀ /X-Sd _{1,8} C	0,2	1,2
SBA ₁₀₀ /X-Sd _{1,8} E	2,8	1,5
SBA ₁₀₀ /X-Sd _{1,5} E	2,3	0,3
SBA ₁₀₀ /X-Sd _{8,0} E	4,7	1,3

La présence de carbone dans les 3 composites ayant subi l'extraction du tensioactif (Tableau III-2) indique que cette méthode n'est pas toujours efficace pour éliminer

complètement le surfactant. Ce résultat est attendu vu le mécanisme d'interaction électrostatique ($S^{\circ}H^+ X^{-}$) mis en jeu dans la synthèse de la silice SBA-15.

3.2 Analyse en diffraction de rayons X

Les diffractogrammes de divers composés Fe-SBA-15 non calcinés sont présentés dans la Figure III-11. On remarque que l'augmentation du pH de synthèse provoque une désorganisation de la structure silicique.

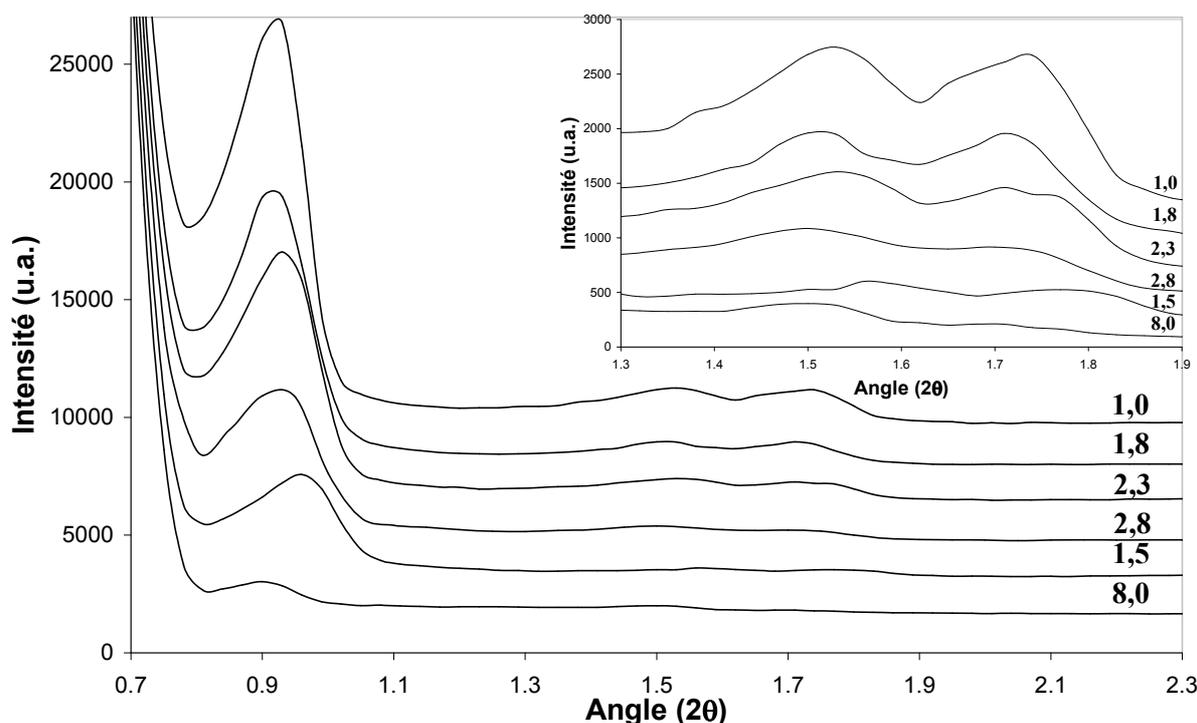


Figure III-11 : Diffraction des rayons X des solides SBA₁₀₀/X-Sd_{pH} synthétisés avec un ajustement du pH (valeurs indiquées sur les diagrammes)

Calleja et al. ont observé un résultat identique sur leur solide Fe-SBA-15 synthétisé à pH=7, qui s'est révélé moins stable que le même produit synthétisé à pH = 3,5.

La Figure III-12 montre les diffractogrammes des catalyseurs synthétisés par ajustement du pH à 2,3 et à 8,0.

Dans le domaine des grands angles, l'oxyde de fer n'est pas clairement visible. Le solide SBA₁₀₀/X-Sd_{8,0}-C, le plus chargé en fer (2,0 % massique avant calcination) ne présente aucune raie de diffraction caractéristique (courbe A), alors que l'échantillon SBA₁₀₀/X-Sd_{2,3}-C (1,1 % massique avant calcination, courbe B) semble en présenter une, de très faible intensité, vers $2\theta=35^\circ$. Les catalyseurs préparés par Calleja et al présentent les raies caractéristiques de l'oxyde de fer quel que soit le pH de synthèse, mais la quantité de fer que ces auteurs ont introduit est beaucoup plus importante : 16 % et 22 % pour les synthèses à pH= 3,5 et 7 respectivement. Nos résultats suggèrent que les particules d'oxyde de fer présent sur nos phases sont de taille inférieure à 10 nm, ce qui est attendu si les ions Fe(III) sont introduits sur les sites tétraédriques du réseau silicique et qu'ils restent stables lors de la calcination (ce qui

est plus encore plus intéressant). La coloration brun-clair de nos échantillons confirme la présence de (très petites) particules d'oxyde de fer.

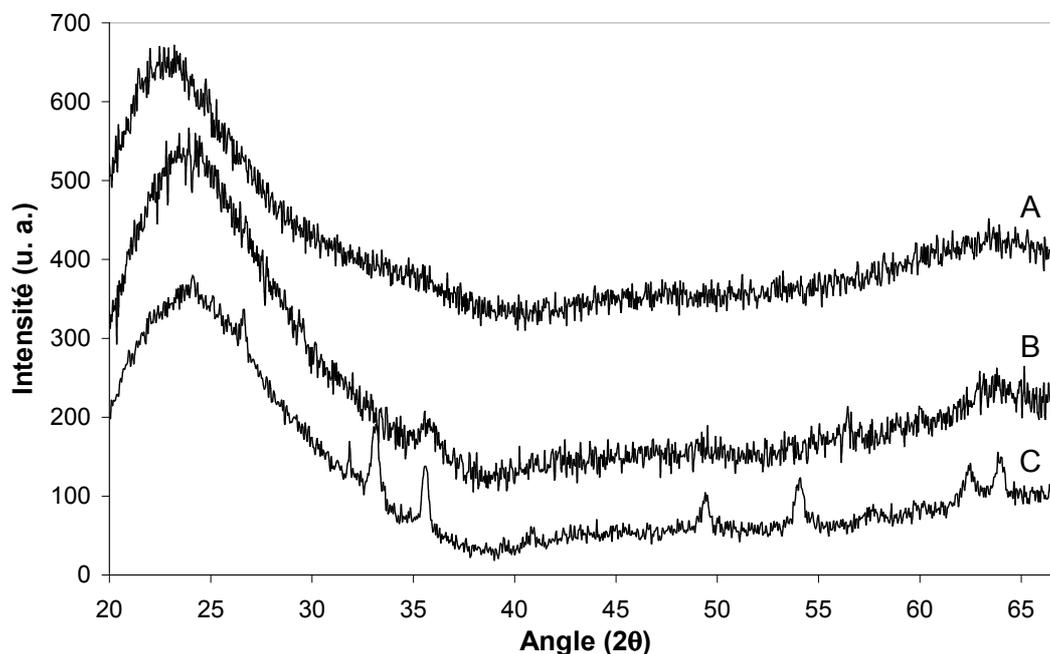


Figure III-12 : Diffraction des rayons X des solides SBA₁₀₀/X-Sd_{8,0}-C (A) SBA₁₀₀/X-Sd_{2,3}-C (B) et SBA₁₀₀/H₅-Mm (C).

3.3 Analyse élémentaire du fer par ICP

Les résultats d'analyse ICP du fer contenu dans les phases "brut de synthèse", "extrait" ou "calciné", sont présentés sur la Figure III-13, en fonction du pH de synthèse utilisé.

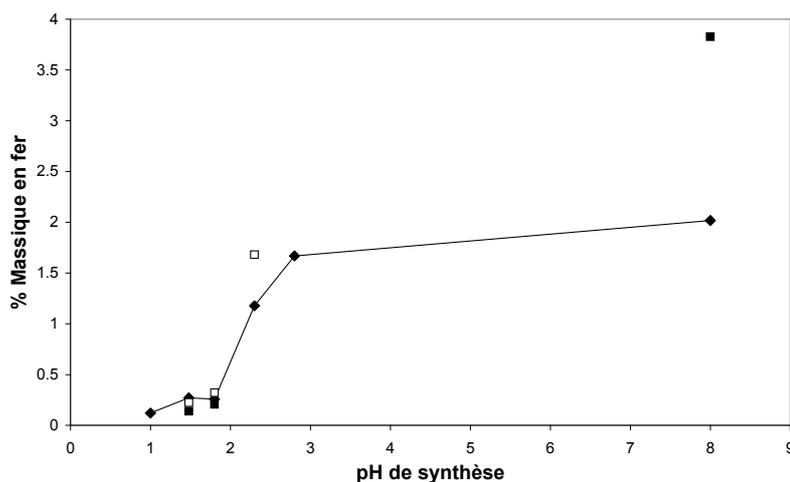


Figure III-13 : Diagramme de concentration en fer (% massique) dans les phases "brut de synthèse" SBA₁₀₀/X-Sd_{pH} (◆), les phases calcinées SBA₁₀₀/X-Sd_{pH}-C (□) et les solides "extraits" SBA₁₀₀/X-Sd_{pH}-E (■), en fonction du pH de synthèse.

Les phases synthétisées à un pH inférieur à 2 n'ont pas retenu le fer. En effet, à pH faible (<1), le fer est en solution sous forme d'ions Fe³⁺ et n'est éventuellement inséré dans la

charpente silicique que sous forme isolée ou imprégnée en surface (les analyses du fer par Lazar et al⁷ et Molina et al⁸ par spectroscopie Mössbauer, indiquent une présence négligeable de dimères Fe-O-Fe voisins).

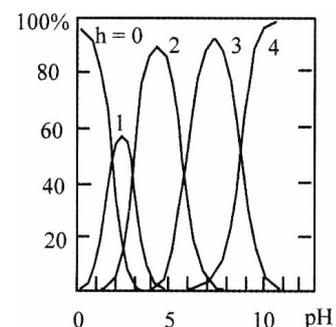
A pH acide modéré ou neutre, le fer est présent sous forme d'hématite incrustée dans les parois siliciques, avec, dans le cas des catalyseurs de Calleja et al, une distribution de tailles de 30 à 300 nm. Le milieu acide modéré semble cependant générer des phases de type oxyde de fer moins bien organisées et cristallisées.

3.4 Discussion

Dans nos synthèses, quand la source de fer est ajoutée au mélange initial, les espèces fer sont solubilisées de manière homogène sous forme de cations Fe³⁺, à cause du pH de synthèse (<0). Ces cations libres pourraient, par exemple, être localisés près de l'interface, entre le surfactant et la silice, avant ajustement du pH. Une couche d'oxyde de fer peut y être présente mais sans liaison avec les silicates en formation, toujours à cause du pH fortement acide. C'est pourquoi, si le pH n'est pas augmenté, le produit filtré et lavé ne contient pas de fer et seule la mésophase SBA-15 est obtenue. Cependant quand la valeur de pH passe du milieu fortement acide à un milieu acide moyen (de pH>2 à pH légèrement basique <8), les ions métalliques à l'interface silicate-surfactant sont éventuellement transformés en phases "oxo" ou "oxo-hydroxo" (Figure III-14), permettant leur condensation avec des silanols ou avec d'autres espèces oxo-fer, engendrant les liaisons suffisamment fortes avec la silice pour retenir les ions Fe(III) à la surface ou à l'intérieur des parois siliciques.

Figure III-14 : Diagramme de spéciation des ions Fe³⁺ d'après⁹, h = nombre d'hydroxydes complexants ou taux d'hydroxylation [Fe(OH)_h]^{(3-h)+}.

(C'est la polarisation des molécules d'eau par le centre ferrique qui affaiblit la liaison OH et entraîne sa dissociation).



Des effets significatifs de l'ajustement du pH sur les propriétés de la mésophase sont cependant à déplorer. On observe, en effet, par DRX, que l'échantillon obtenu au pH le plus élevé (8), ne présente qu'un seul pic mal défini, alors que pour les échantillons synthétisés à pH plus faible, ce pic est toujours mieux défini, avec même 3 pics de diffraction observables à pH <2,3. Dans le cas d'une insertion d'aluminium par ce type de synthèse, il a été montré¹ qu'un pH de 8,5 est très défavorable à la conservation de la mésostructure préformée de la SBA-15, qui perd toute organisation. Les auteurs supposent que la présence d'ions hydroxydes provoque l'hydrolyse de la mésostructure préformée. En effet la silice SBA-15 est synthétisée sous des conditions acide selon le mécanisme S⁰(H⁺)X⁻I⁺ et sa structure est électriquement neutre (S⁰H⁺X⁻I⁰).

Les silices mésoporeuses telle que la phase MCM-41, préparée en milieu basique selon le mécanisme S⁺T⁻, présentent au contraire une structure chargée négativement. Il n'est donc pas surprenant que le précurseur SBA-15 perde sa structure facilement par traitement hydrothermal à pH faiblement basique. Ceci s'explique par le fait que l'hydrolyse basique (catalysée par les anions hydroxydes OH⁻) d'une structure chargée négativement est difficile, puisque les charges se repoussent. Pour ces raisons, il n'est pas surprenant que les propriétés texturales du catalyseur SBA₁₀₀/X-Sd_{8,0}-C (S_{BET}=385 m².g⁻¹, V_p=0,62 cm³.g⁻¹) soient très inférieures à celles d'une phase mésoporeuse de type SBA-15 préparée en milieu très acide (S_{BET}=800 m².g⁻¹, V_p=1,2 cm³.g⁻¹).

L'absence d'ions Fe(III) dans une mésophase SBA-15 préparée en milieu très acide et la destruction de la mésophase à un pH modéré, ne nous ont encouragés ni à continuer l'exploration des voies de préparation par synthèse directe, ni à caractériser plus en détail l'état du fer dans nos phases, ou leur efficacité en catalyse. Nous avons préféré nous tourner vers des voies de préparation de tels composites plus classiques mais plus prometteuses, comme l'imprégnation sèche de supports de type SBA-15.

4 Caractérisation des solides Fe/SBA-15 obtenus par imprégnation sèche

La méthode d'imprégnation sèche par des chélates a été appliquée à la préparation d'un lot important de composites. Afin de pouvoir évaluer l'influence de chaque chélate de fer sur la dispersion des espèces fer au sein de la silice SBA-15, un lot unique de support a été synthétisé en grande quantité dans un réacteur d'un volume de 5 L.

4.1 Analyses ICP et CNH de quelques solides et de leurs précurseurs

Les teneurs en Fe et en C résiduels dans quelques composites calcinés sont données dans le tableau III-3.

Tableau III-3 : Analyse élémentaire du fer et du carbone dans quelques composites

Echantillon	Fe (% mass.)	C (% mass.)
SBA ₁₀₀ /N ₅ -IsC	3,81	0,41
SBA ₁₀₀ /E ₂ -IsC	1,72	
SBA ₁₀₀ /E ₅ -IsC	3,59	0,12
SBA ₁₀₀ /G ₂ -IsC	1,87	
SBA ₁₀₀ /G ₅ -IsC	3,96	0,13
SBA ₁₀₀ /Cn ₂ -IsC	1,84	
SBA ₁₀₀ /Cn ₅ -IsC	3,88	

Les catalyseurs préparés avec un rapport Fe/Si = 0,05 contiennent un pourcentage massique en fer légèrement inférieur à la valeur théorique (4,37% massique) pour Fe/Si = 0,05 et 1,74 dans le cas du rapport Fe/Si = 0,02. Nous attribuons ces légères divergences aux erreurs accidentelles (et non contrôlables) des mesures.

L'analyse de la teneur résiduelle en carbone indique que la calcination en four tubulaire permet l'élimination quasi-totale du surfactant. Les traces résiduelles de carbone détectées correspondent à une teneur inférieure à 10 mg de carbone par gramme de mésophase. Cette teneur en carbone est acceptable pour l'utilisation en catalyse d'oxydation de composés organiques.

Les pesées avant et après le dégazage préalable à la mesure d'adsorption d'azote donnent des informations sur la quantité d'eau physisorbée sur les silices poreuses. Celle-ci varie selon l'hygrométrie ambiante lorsque les flacons contenant les solides sont ouverts, et se situe dans une fourchette de 4 à 12% massique d'eau physisorbée. Ce paramètre relatif aux propriétés hygroscopiques, difficilement contrôlable explique en partie le pourcentage massique en fer inférieur au pourcentage théorique. En cas de nécessité et pour des phases spécifiques, la quantité d'eau physisorbée sera à chaque fois déterminée par ATG.

4.2 Analyse DRX aux grands angles (domaine des oxydes)

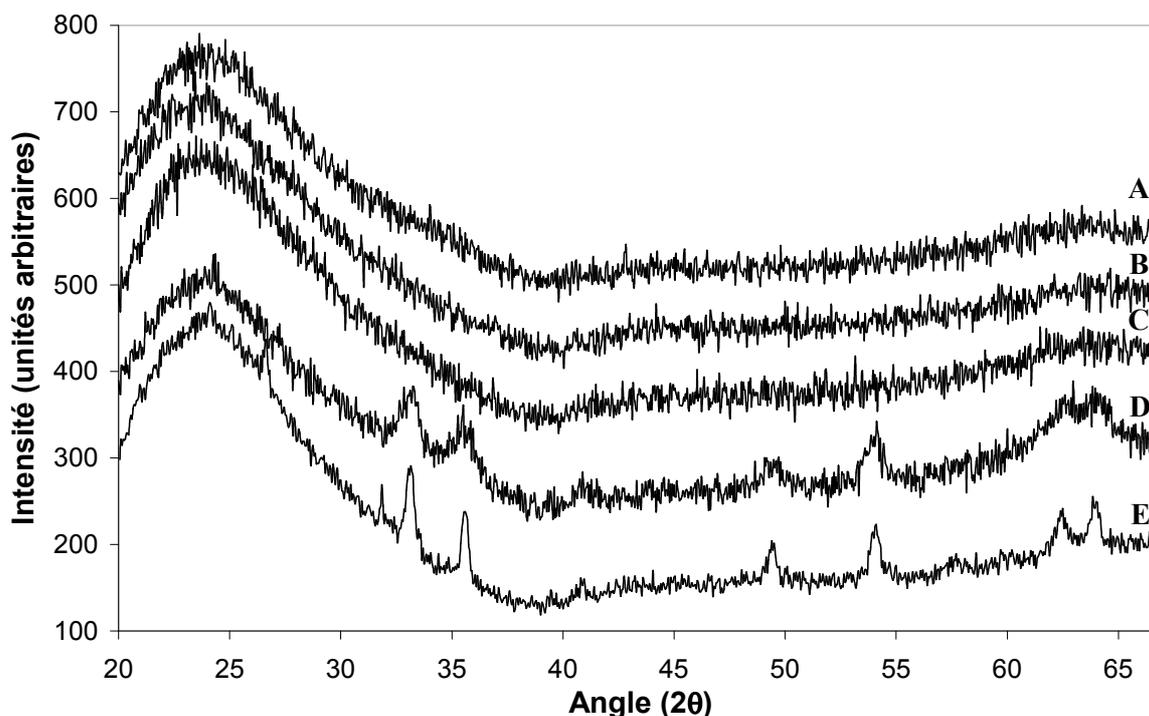


Figure III-15 : DRX dans le domaine des phases oxydes des solides SBA₁₀₀/G₅-IsC 061C (A), SBA₁₀₀/E₅-IsC (B), SBA₁₀₀/Cn₅-IsC (C), SBA₁₀₀/N₅-IsC (D) et SBA₁₀₀/H₅-Mm (E)

Ces diffractogrammes correspondent au domaine où diffracte la phase hémate Fe₂O₃. Ils montrent que dans le cas d'une imprégnation par un chélate de fer, la calcination ne provoque pas la formation de cristaux de fer détectables par DRX. La phase oxyde générée est soit composée de cristallites de très petite taille, donc indétectables par DRX, soit amorphe (par exemple sous forme d'un film superficiel).

Dans le cas d'une imprégnation par le nitrate de fer, la phase oxyde de fer est observable. La calcination a donné lieu à la formation de nanocristaux organisés d'oxyde de fer (Fe₂O₃)

aisément identifiables par comparaison avec un témoin obtenu par mélange mécanique de support silicique de type SBA-15 avec l'oxyde de fer α -Fe₂O₃ (Hématite).

L'utilisation de chélates de fer en tant que précurseurs de l'oxyde ferrique sur silice extrudée de faible surface par Van den Brink et al¹⁰ a conduit, après calcination, à l'obtention de la phase γ -Fe₂O₃ (maghemite) alors que l'utilisation de sels simples conduit à la phase α -Fe₂O₃ (hématite). Par ailleurs les résultats de diffraction de rayons X que nous obtenons sont en accord avec ceux obtenus par ces auteurs, qui constatent la présence de raies de diffraction lors de l'imprégnation par du nitrate de fer, alors que dans le cas des chélates de type gluconate et citrate d'ammonium, aucune diffraction n'a été observée (Figure III-16), ce qui confirme nos observations (Figure III-15).

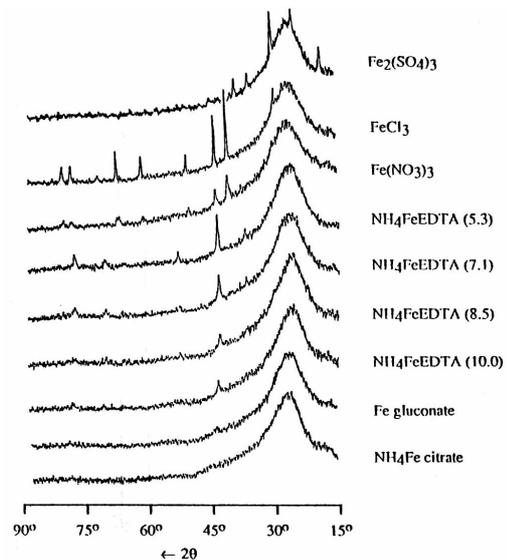


Figure III-16 : Profils DRX des solides préparés avec différents précurseurs et selon différents pH d'imprégnation d'après¹⁰

4.3 Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles

Avant de choisir la température de calcination de nos supports imprégnés, une analyse ATD-ATG de ceux-ci permet de déterminer le domaine de température dans lequel s'effectue la combustion totale des matières organiques du sel et de définir le palier correspondant à la genèse de la phase oxyde finale. Nous comparerons les profils ATD-ATG (pertes/gains de masse, phénomènes thermiques) des solides précurseurs seuls, à ceux des composites préparés par imprégnation sèche et/ou par mélange mécanique.

4.3.1 Décomposition des précurseurs purs

4.3.1.1 Nitrate de Fe(III) nonahydrate

La Figure III-17 montre que cette décomposition s'effectue essentiellement en 2 étapes, à savoir une déshydratation (première perte de masse de 33,9% et endothermes à 55 et 90°C), rapidement suivie de la décomposition des ions nitrate (perte de 46,7%, endotherme à 152°C).

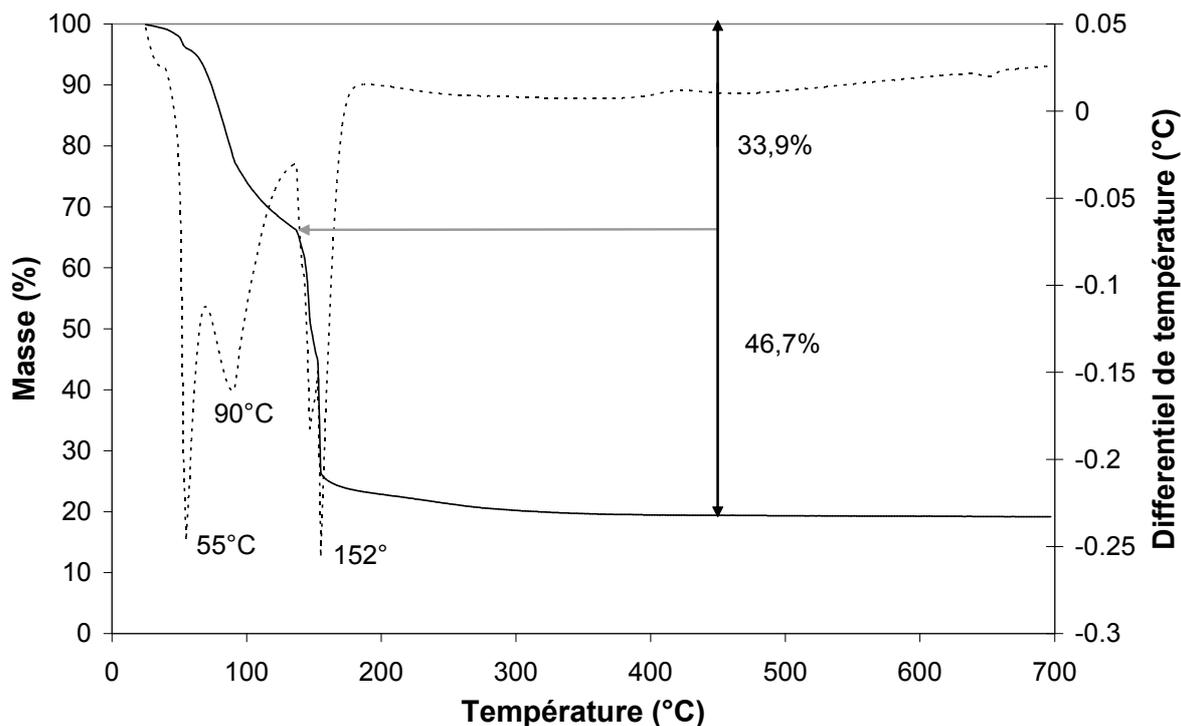
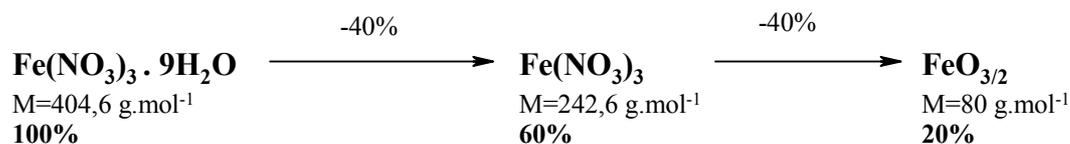


Figure III-17 : Courbes ATG (—) et ATD (---) du nitrate de fer(III) nonahydrate

Le fait que la décomposition théorique :



ne corresponde pas aux effets observés s'interprète aisément en considérant que la dégradation des nitrates débute déjà vers 130°, lorsque la déshydratation totale n'est pas encore terminée. La perte totale enregistrée vers 160°C, correspond bien à la perte théorique et corrobore notre hypothèse. Il est intéressant de noter que le Fe₂O₃ résiduel peut être généré à température relativement basse et que les nitrates sont très labiles et donc susceptibles de se dégrader partiellement aux températures assez basses choisies pour sécher les composites obtenus par imprégnation (voir plus loin).

4.3.1.2 *Ethylènediaminetétraacétateferrate(III) de sodium*

La Figure III-18 montre que le schéma de décomposition de ce chélate est complexe et implique la dégradation de l'anion organique en plusieurs étapes, dégradation qui devient oxydative à partir d'environ 220°C (les endothermes de décomposition sont masqués par des exothermes d'oxydation des fragments qui s'y superposent). Ce profil correspond bien à celui publié dans la littérature¹¹, aussi nous ne le commenterons pas plus en détail, notre souci étant d'évaluer la température à laquelle la décomposition est terminée.

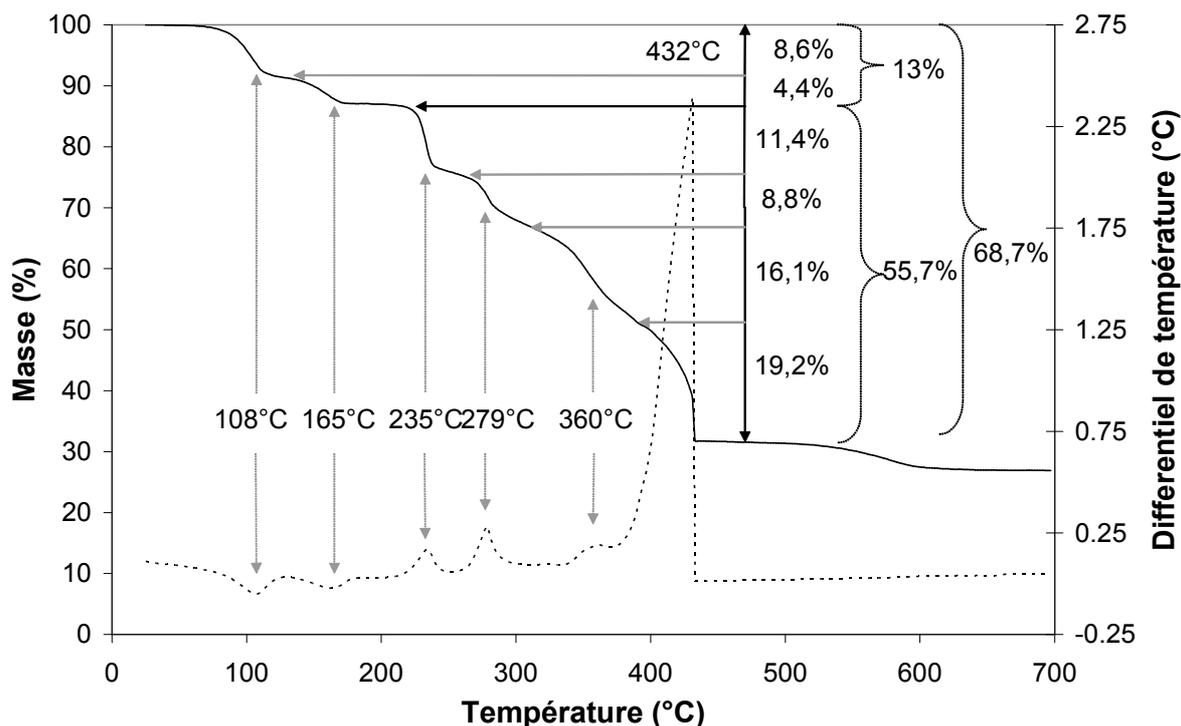
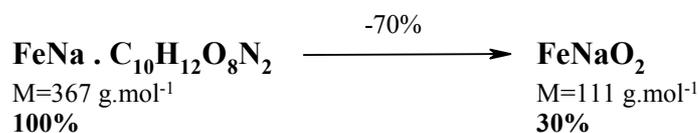


Figure III-18 : Courbes ATG (—) et ATD (---) de l'éthylènediaminetétraacétateferrate(III) de sodium

La décomposition totale :



semble pratiquement atteinte vers 440°, comme le montrent les profils ATG (perte de 68,7%) et ATD (fin du dernier exotherme).

La température optimale de calcination choisie sera de 450°C. Nous verrons plus loin que ce choix se justifie, même si la température de calcination semble avoir été choisie à la limite de la disparition totale de l'EDTA. En effet, la combustion du chélate se produit à plus faible température lorsque celui-ci est supporté.

4.3.1.3 Gluconate de Fe(II)

La Figure III-19 montre que le schéma de décomposition de ce chélate se résume à une déshydratation préliminaire (perte d'eau enregistrée: 8,5 %; théorique: 7,5 %, endotherme vers 123°C), suivie de la dégradation oxydative de l'anion en 2 étapes (exothermes à 210 et 319°C, perte enregistrée: 75,4%, perte théorique: 75,9%).

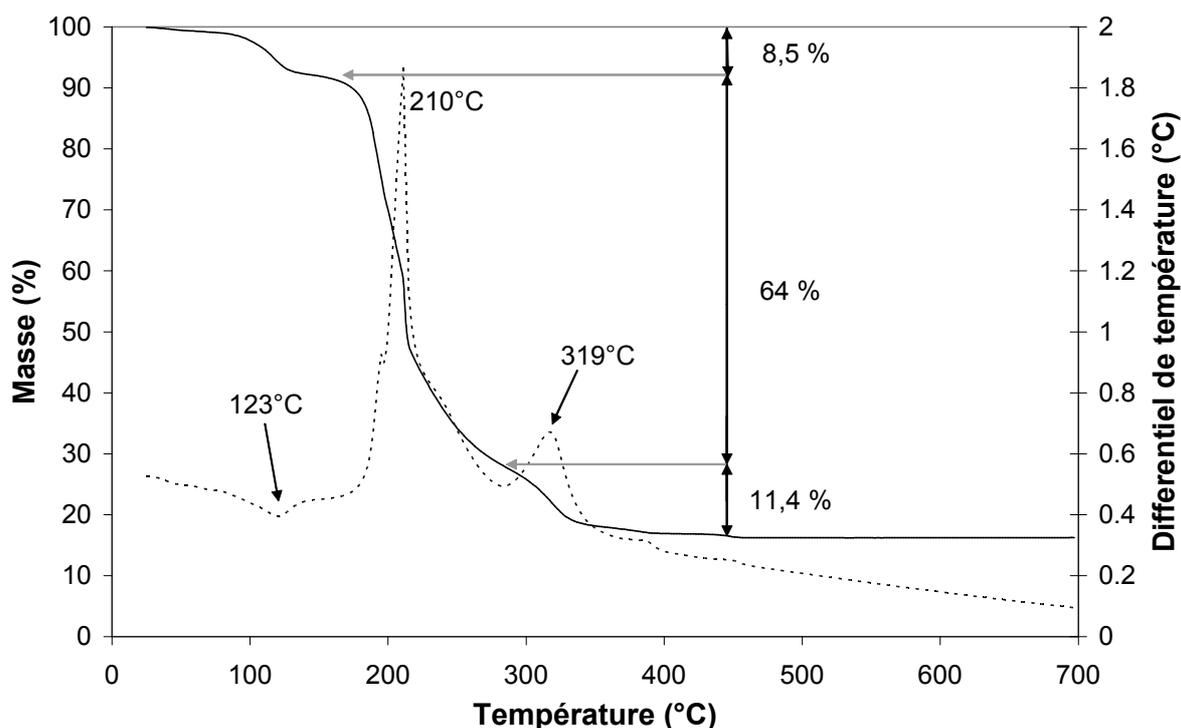
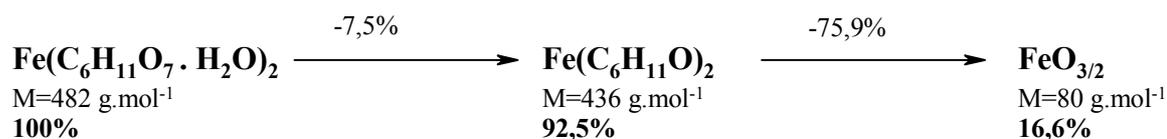


Figure III-19 : Courbes ATG (—) et ATD (---) du gluconate de fer (II)

Pertes théoriques :



Cette décomposition comprend également une oxydation finale du fer (II) en Fer (III), effet qui est, sans doute, à l'origine du second pic exothermique. La perte de masse de 11 % est complexe à interpréter puisqu'elle implique également le gain théorique de masse correspondant à cette dernière oxydation, inévitable sous air à ces températures.

4.3.1.4 Citrate de Fe(III)

La Figure III-20 montre les courbes ATD-ATG de décomposition du citrate ferrique. L'analyse thermogravimétrique indique une perte de masse d'environ 10 % avant 150°C, suivie d'une perte plus rapide, caractérisée par deux pics exothermiques déjà observés dans une étude antérieure du citrate ferrique¹², mettant en évidence sa décomposition en 2 étapes. Le troisième pic (315°C), non décrit dans la littérature, est certainement consécutif à la différence de rampe de température utilisée (2°C.min⁻¹ dans la littérature contre 5°C.min⁻¹ dans notre cas). L'importante rampe de température que nous avons choisie permet de dissocier ce pic de celui, plus intense, qui le suit (273°C).

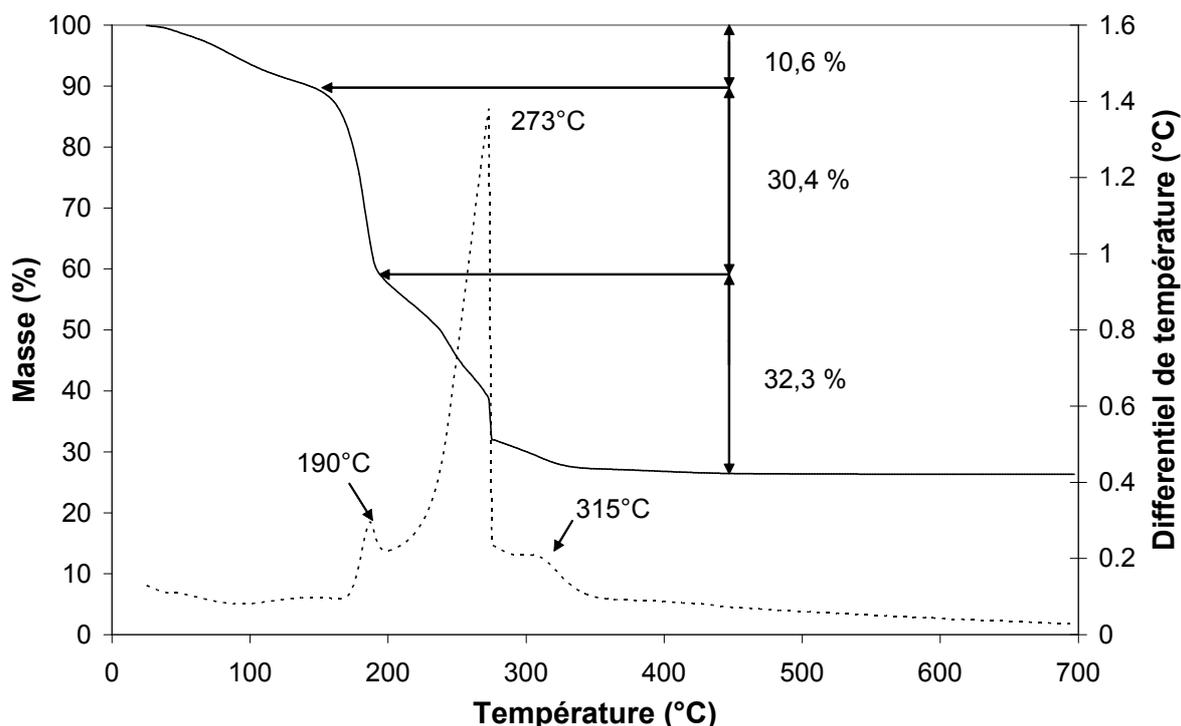
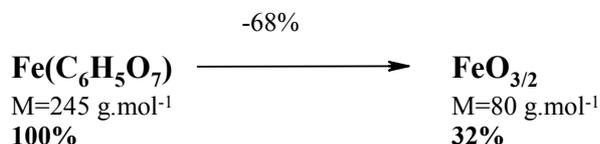


Figure III-20 : Courbes ATG (—) et ATD (---) du citrate de fer (III).

Perte théorique :



La perte totale (déterminée sur le graphe à partir de la ligne pointillée horizontale en négligeant l'eau physisorbée sur le sel commercial), 66,3%, qui correspond assez bien à la perte théorique (68%), nous indique que la décomposition est terminée vers 350°C.

4.3.1.5 Citrate de Fe(III)/NH₄

La Figure III-21 montre, pour ce sel double, un profil ATG-ATD similaire à celui du citrate.

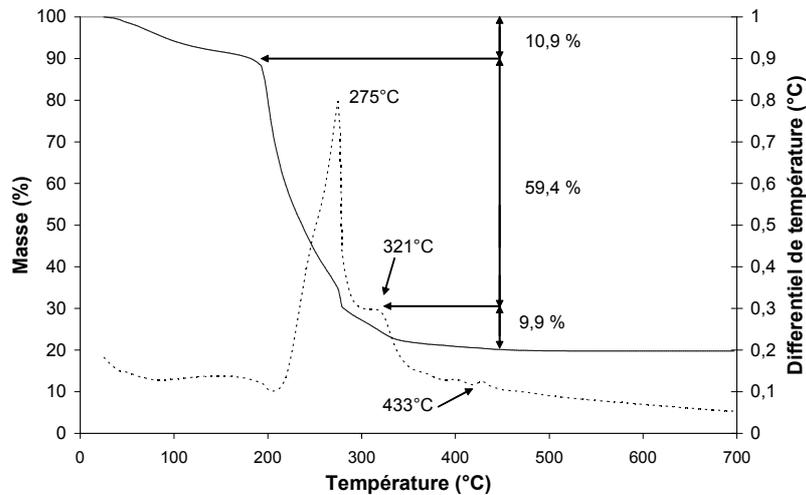
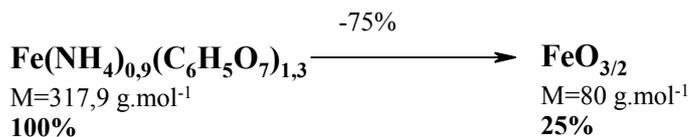


Figure III-21: Courbes ATG (—) et ATD (---) du citrate de fer ammonium.

Théoriquement on devrait avoir :



La décomposition s'effectue en 3 principales étapes. On retrouve les pics exothermiques à 275 et 321°C, observés à 273 et 315°C dans le cas du citrate ferrique (Figure III-20). On note aussi l'apparition d'un très faible pic exothermique à 433°C, peu visible ici, mais qui se révélera plus intense lorsque le chélate sera supporté (voir § 4.3.5).

La perte totale (déterminée sur le graphe à partir de la ligne pointillée horizontale en négligeant l'eau physisorbée sur le sel commercial) de 72,1%, correspond assez bien à la perte théorique (71,4%), nous indique que la décomposition est terminée vers 350°C.

Les analyses ATD-ATG des 5 sels précurseurs permettent d'affirmer qu'une température de calcination de 450°C est suffisante pour s'assurer de l'élimination totale des anions nitrate ou organiques et générer les particules de Fe₂O₃ (Figure III-22).

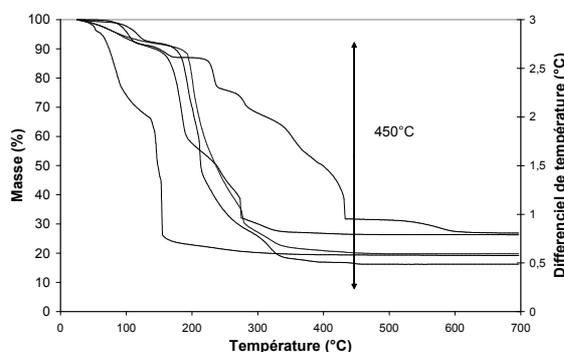


Figure III-22 : Comparaison des courbes ATG (—) des différents sels précurseurs et choix de la température de calcination (450°C).

4.3.2 Décomposition des matériaux supportés

4.3.2.1 Nitrate de Fe(III) supporté sur SBA-15

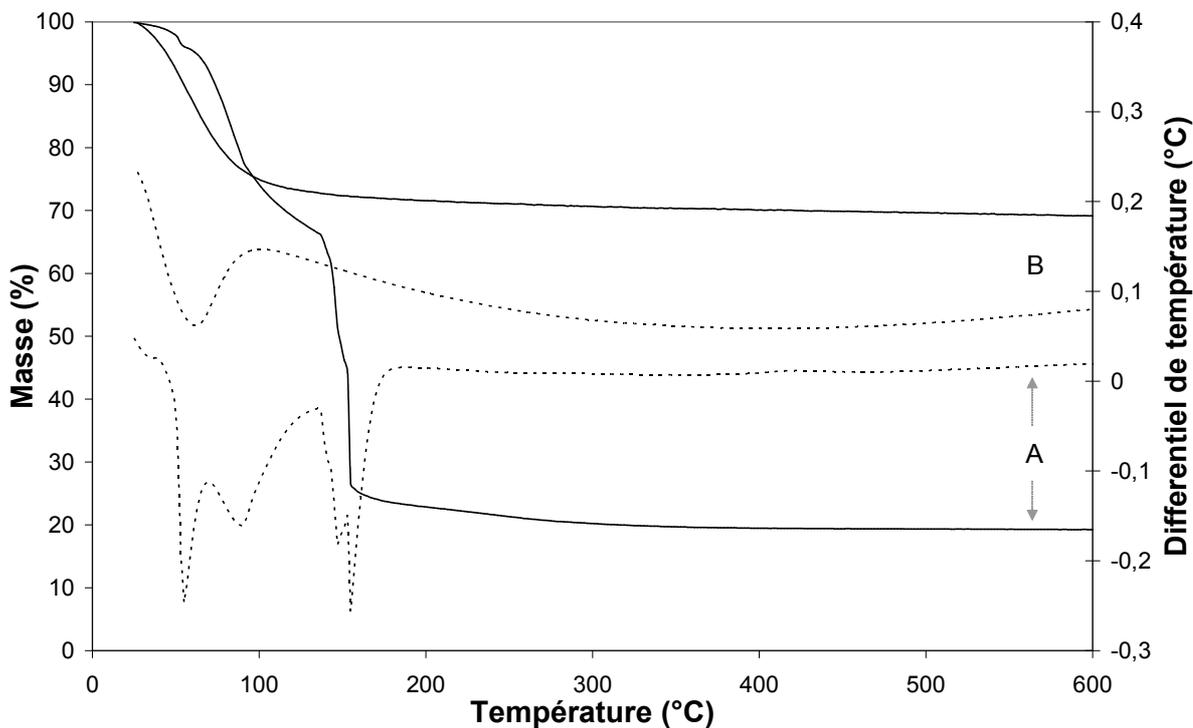


Figure III-23 : Courbes ATG (—) et ATD (---) du nitrate de fer nonahydrate (A) et du solide SBA₁₀₀/N₅-Mm (B).

Les analyses comparées des ATG du précurseur catalytique SBA₁₀₀/N₅-Mm et du nitrate de fer pur (Figure III-23) permettent de mettre en évidence quelques différences. On note que, systématiquement, les pertes de masses principales s'effectuent à température inférieure pour les sels supportés. En plus, des résultats préliminaires nous avaient montré qu'un séchage à 120°C conduisait à une décomposition quasi-totale des nitrates avec, comme résidu, sans doute un hydroxy-oxyde de Fe(III). Par exemple, le précurseur préparé par mélange mécanique contient 2,0 % massique d'azote (nitrate). Après un passage à 120°C durant 2 et 12 heures, cette concentration en azote chute à 0,4 et 0,2 % massique respectivement. On observe le même phénomène dans le cas des imprégnations avec le nitrate de Fe(III) et aussi pour le nitrate pur. Ce phénomène n'est pas surprenant vu la labilité des ions nitrate dans ce sel et ne gêne en rien nos expériences. Cela explique que dans le thermogramme B de la Figure III-23, seul un endotherme de départ d'eau est observé à 63°C (pour 75°C dans le cas du nitrate seul pré-séché) tandis que les endothermes caractérisant les ions nitrate sont absents.

Afin d'identifier l'origine des pertes de masses à plus haute température, une analyse ATD-ATG des divers composites séchés (120°C, 12 h) est comparée à celle du précurseur catalytique SBA-15 pur, pré-calciné et réhydraté à température ambiante (Figure III-24).

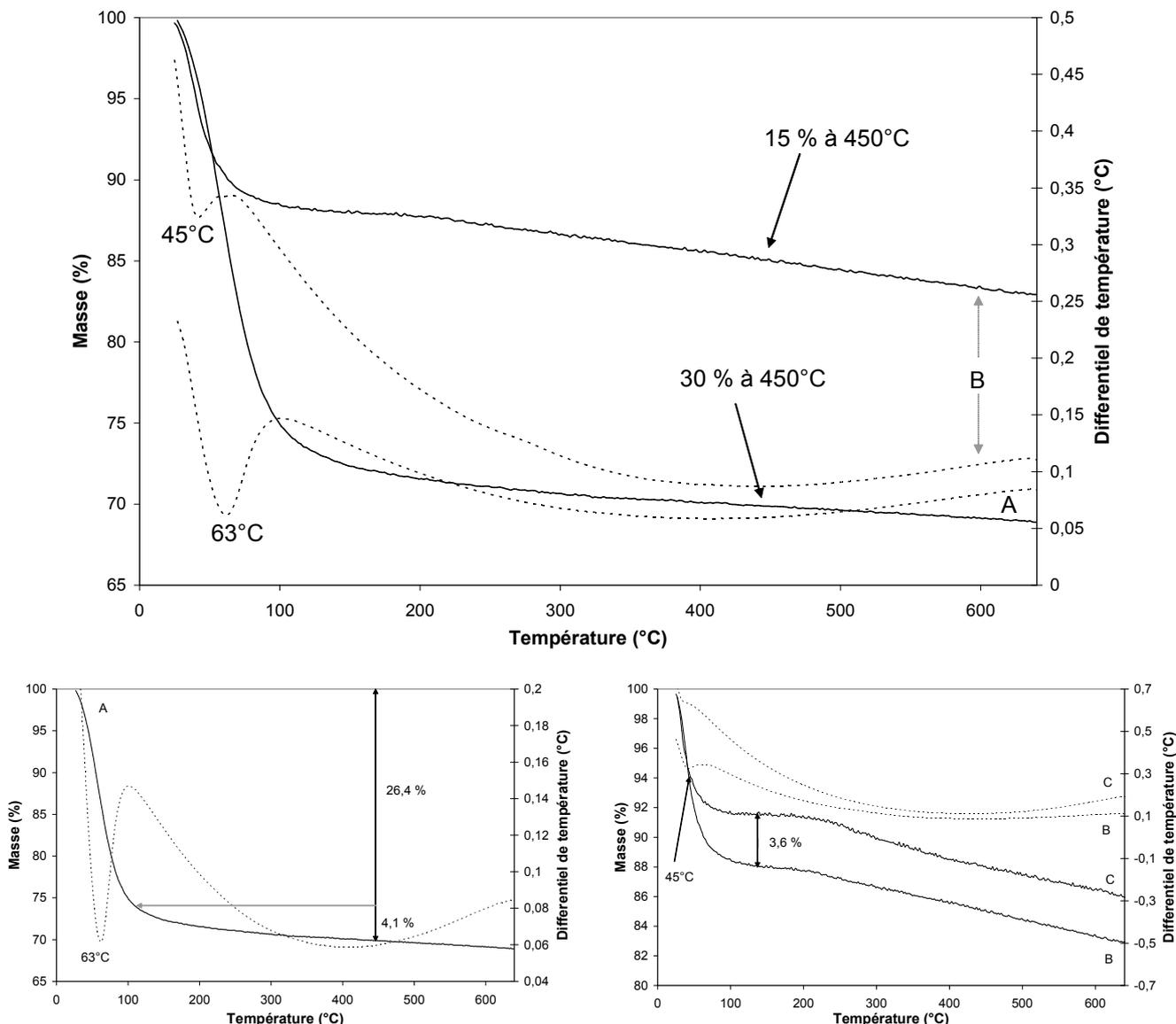


Figure III-24 : Courbes ATG (—) et ATD (---) des composés SBA₁₀₀/N₅-Mm (A), SBA₁₀₀/N₅-Is (B) et SBA₁₀₀-C (C)

En supposant que le taux d'hydratation du support est identique pour les solides SBA₁₀₀/N₅-Is et SBA₁₀₀-C, la différence de perte de masse observée entre les solides C (SBA₁₀₀-C seul) et B (composite imprégné N₅), à savoir 3,6 %, peut être attribuée au départ supplémentaire d'eau de déshydratation de l'hydroxy-oxyde de Fe(III) dans le composite.

Une perte progressive et constante de masse est aussi enregistrée au delà de 200°C. Ces pertes sont attribuées, dans tous les cas, à la décomposition progressive des silanols de surface du précurseur SBA-15.

Comme noté plus haut, la température de l'endotherme de déshydratation de l'hydroxy-oxyde de Fe(III) devient plus basse (par rapport au sel libre séché qui se déshydrate à 75°C (thermogramme non montré) lorsque le sel de fer est en interaction moyenne (mélange mécanique, endotherme à 63°C, courbe A) ou forte (imprégnation sèche, endotherme à 45°C, courbe B) avec le support. Ce phénomène suggère qu'une interaction du précurseur avec les

groupes silanols du support favorise la dégradation du premier (à une température >100°) et génère d'autant plus rapidement la phase oxyde finale. Ce phénomène semble général et s'observe également dans le cas de la décomposition des divers autres anions (voir plus loin).

4.3.2.2 *Décomposition de l'éthylènediaminetétraacétatoferrate(III) de sodium supporté*

Nous avons observé auparavant que la température de décomposition des nitrates avait été abaissée suite à la dispersion du sel sur un support. Ce même phénomène semble également se produire dans le cas des autres chélates.

Afin d'écartier le paramètre de concentration, un mélange mécanique de l'éthylènediaminetétraacétatoferrate(III) de sodium et de silice SBA-15, noté SBA₁₀₀/E₅-Mm, est préparé dans les mêmes proportions et comparé au précurseur SBA₁₀₀/E₅-Is. Dans le premier cas, le chélate est seulement « dilué » dans la silice SBA-15, alors que dans le second il est imprégné de manière à entrer en totalité dans la porosité, sa dispersion s'en trouvant grandement améliorée.

Il est remarquable de constater que si le mélange mécanique se comporte, au niveau de la trace ATD illustrant la décomposition de l'anion, à peu près comme le sel pur, ce profil change complètement lorsque le chélate est inséré dans les canaux de la silice SBA-15 (Figure III-25). On notera, dans le cas du mélange mécanique, que la principale oxydation des matières organiques s'effectue à 413°C et procède en plusieurs étapes distinctes. Celle-ci se passe essentiellement à 223°C et en une seule étape, pour le solide imprégné. Cet effet assez remarquable est difficilement interprétable en détail, au niveau mécanistique, dans le cadre de ce travail. Nous nous contenterons de retenir que cet effet est une conséquence directe de la forte dispersion du sel, impliquant des interactions entre le chélate et la surface du substrat. Les hydroxyles de surface jouent certainement un rôle important dans ce phénomène.

Toutefois, une plus forte interaction du précurseur en surface devrait normalement retarder sa décomposition, alors que le contraire est observé.

Une façon élégante de réconcilier les résultats est de supposer que la stabilisation du ligand (anion) en surface interne des canaux (par exemple via des liaisons de type hydrogène avec les silanols) affaiblit son interaction avec ses contre-ions Fe(III). Ces derniers, ainsi "libérés" plus rapidement, trouveront aussitôt la possibilité de réagir avec les nouveaux "ligands" que sont les silanols superficiels, et de s'y attacher plus fortement, tandis que le ligand, détaché du cation, se décomposera plus facilement.

Le mécanisme plus simple impliquant une interaction préliminaire directe des ions Fe(III) avec le support est moins probable car les cations sont, au départ, protégés par la cage du chélate. Ce dernier doit donc d'abord "se coller" à la paroi interne du substrat afin de pouvoir libérer les cations. Ces derniers, toujours entourés de (fragments des) ligands, resteront très dispersés tant que le ligand sera présent et auront le temps d'interagir avec les silanols du support, probablement avec ceux présents dans les anfractuosités de la paroi ou, plus probablement, dans les micropores (effet de confinement), avant la décomposition totale de l'anion. La disparition totale de la microporosité dans le produit SBA₁₀₀/E₅-Is (voir § 4.4) est

en faveur de cette hypothèse. Il est évident que tous ces effets sont concertés et dépendent fortement de la température locale et donc de la vitesse de chauffe.

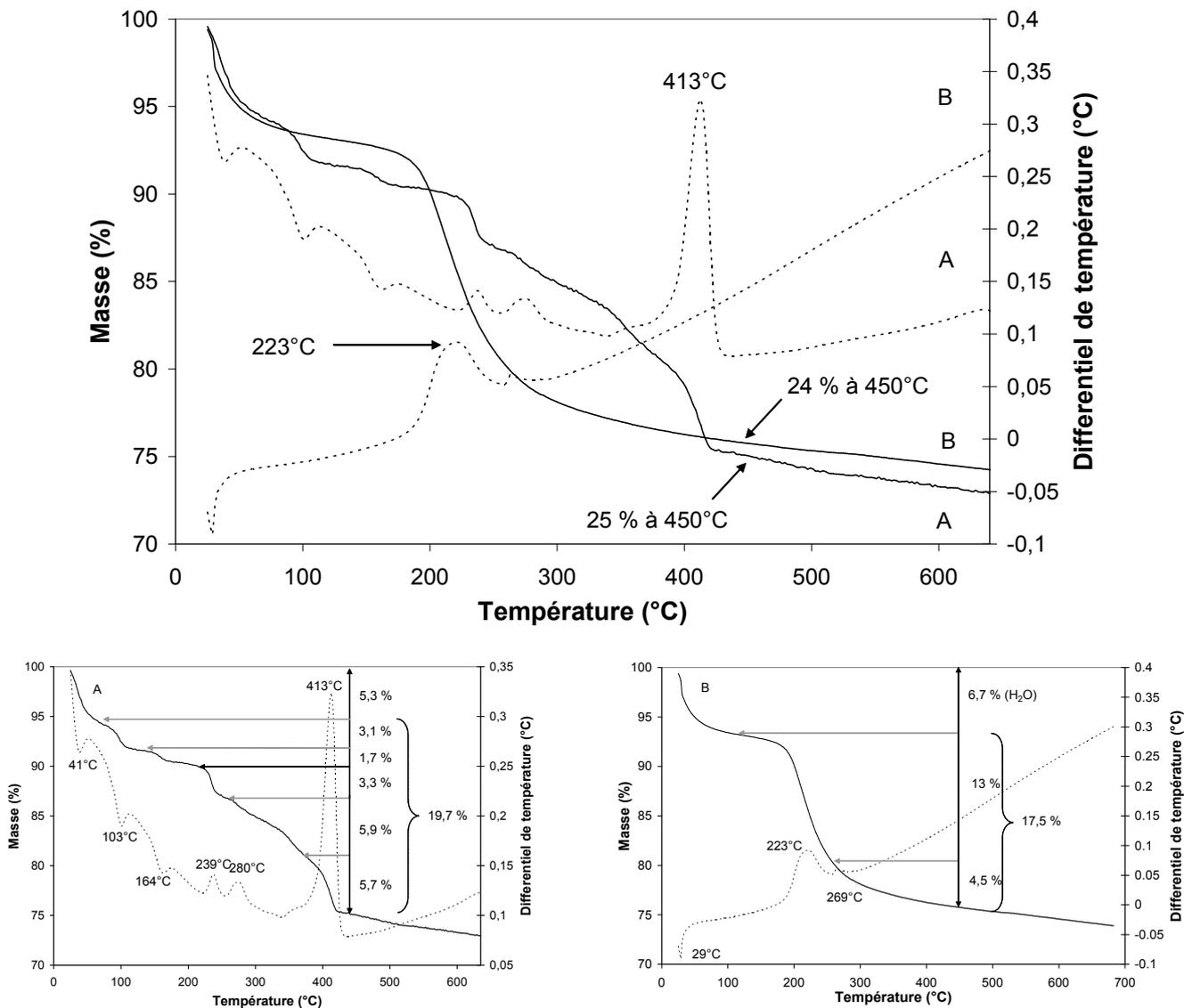


Figure III-25 : Courbes ATG (—) et ATD (---) des composites SBA₁₀₀/E₅-Mm (A) et SBA₁₀₀/E₅-Is (B)

On s'attend donc à non seulement mieux disperser les ions Fe(III) à l'intérieur du solide, par exemple dans (ou au voisinage) des micropores (imprégnation) qu'en surface externe (mélange mécanique) mais aussi à mieux les y stabiliser via une plus forte interaction, favorisée par une géométrie "en pelote" de l'espèce adsorbée qui interagira plus aisément avec les parois courbes des canaux ou à l'entrée des micropores, où la courbure est plus prononcée¹³.

Nous proposons de désigner ce phénomène par "effet de panier". Cet effet de confinement devrait se manifester de façon plus marquée avec des ligands plus volumineux comme dans le

cas des chélates (surtout EDTA), moins bien avec des anions simples de type nitrate, surtout si ceux-ci sont labiles.

La Figure III-26 schématise l'interaction entre le complexe et les parois de la silice SBA-15.

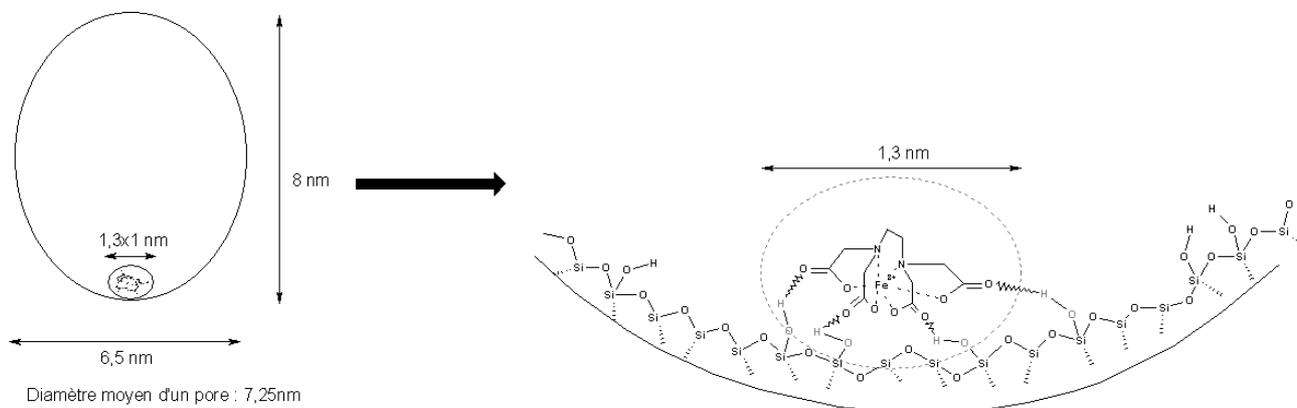


Figure III-26 : Interaction entre le complexe Fe-EDTA et les parois de la silice SBA-15.

4.3.2.3 Décomposition du gluconate de fer (II) supporté

Nous avons vu que l'oxydation du gluconate de fer (II) pur s'effectuait en 2 étapes distinctes aux températures de 210 et 319°C. On observe sur la Figure III-27 que cette décomposition en 2 étapes est pratiquement conservée dans le cas du mélange mécanique (pics à 207 et 321°C). Le pic endothermique de déshydratation à 123°C est également conservé (121°C). Ces observations suggèrent que le gluconate n'interagit que très faiblement avec la surface externe du substrat, lors d'un mélange mécanique, en tout cas plus faiblement que le plus volumineux EDTA.

Le profil de décomposition du gluconate de fer préparé par imprégnation sèche indique de nouveau une décomposition en une étape unique à 168°C avec une perte de masse de 12,6% (Figure III-27, B) inférieure à ce qui serait prévu pour la décomposition totale du chélate, suggérant que les molécules d'eau d'hydratation du chélate ont été perdues en même temps que l'eau physisorbée.

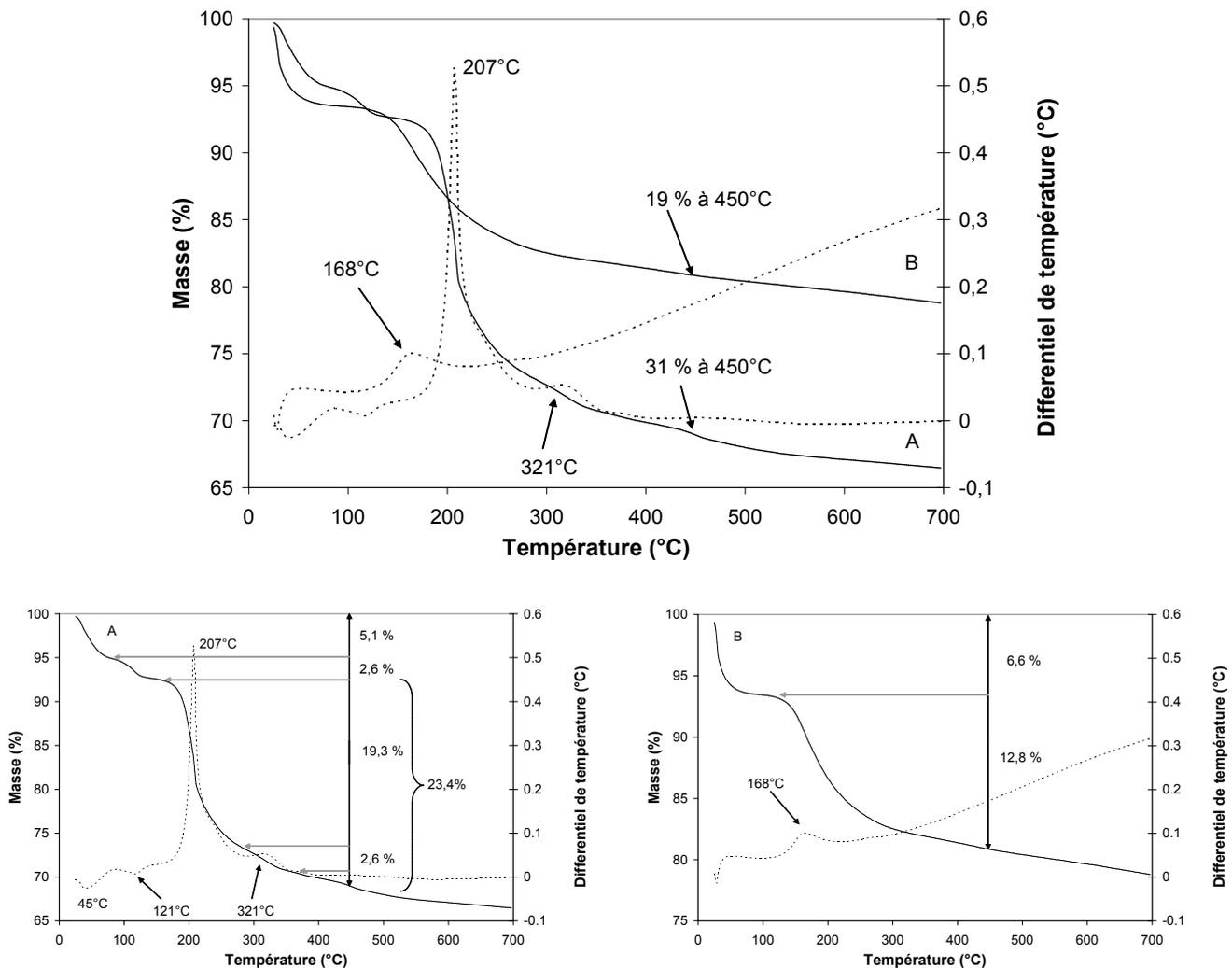


Figure III-27 : Courbes ATG (—) et ATD (---) des composites SBA₁₀₀/G₅-Mm (A) et SBA₁₀₀/G₅-Is (B).

De nouveau, la diminution de cette température de décomposition par rapport au solide préparé par mélange mécanique implique d'abord une très bonne dispersion du chélate sur la surface interne du substrat. L'implication des atomes du ligand dans des interactions de type hydrogène avec les silanols superficiels provoquera l'ouverture du ligand, la libération des cations Fe et leur immédiate stabilisation en surface par réaction de type acide (silanols de la silice) – base (oxyde de fer). Le ligand ainsi libéré de ses cations, se décomposera alors rapidement, tandis que l'oxyde de fer se localisera plus particulièrement dans les parois internes à forte courbure. La disparition d'environ 30% des micropores dans le composite calciné (par rapport au précurseur silicique pur non imprégné et calciné), confirme l'existence de "l'effet de panier" impliquant d'abord les micropores. Il est intéressant de noter que la disparition est constatée dès qu'on adsorbe 2% de Fe, comme aussi observé pour le complexe Fe-EDTA (voir Tableau III-4, plus loin). On supposera alors que, dès que les micropores "à configuration favorable" sont saturés par les particules d'oxyde libéré, les particules générées lors de la seconde imprégnation solliciteront d'autres endroits à forte courbure des canaux et s'y déposeront.

4.3.2.4 Décomposition du citrate d'ammonium-fer (III) supporté

La première perte de masse correspondant à au moins deux étapes de décomposition du citrate d'ammonium et de fer (endothermes à 275 et 321°C) est conservée lorsque celui-ci est en interaction faible avec la surface externe du support dans le mélange mécanique (Figure III-28). Dans le cas de l'imprégnation, ces pics sont retrouvés à de plus faibles températures, 200 et 295°C respectivement, comme pour les autres chélates.

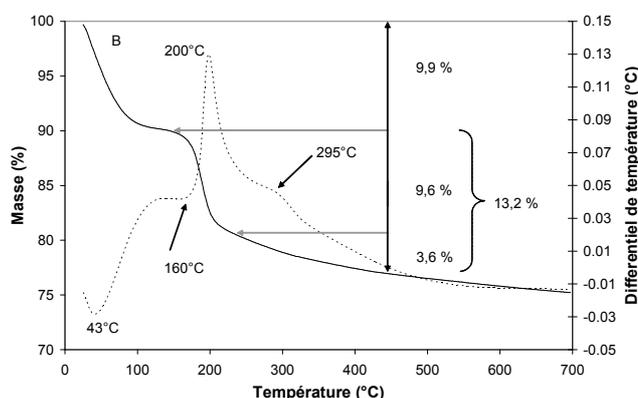
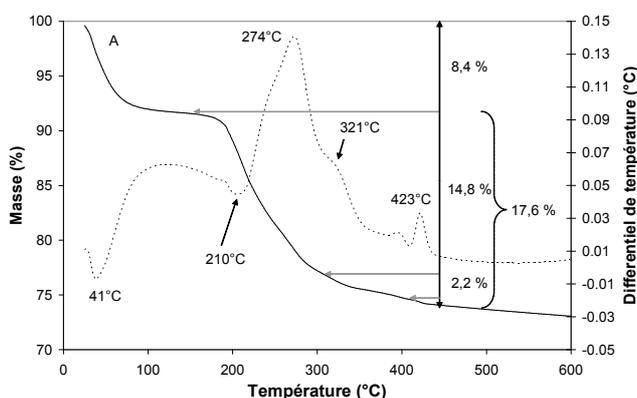
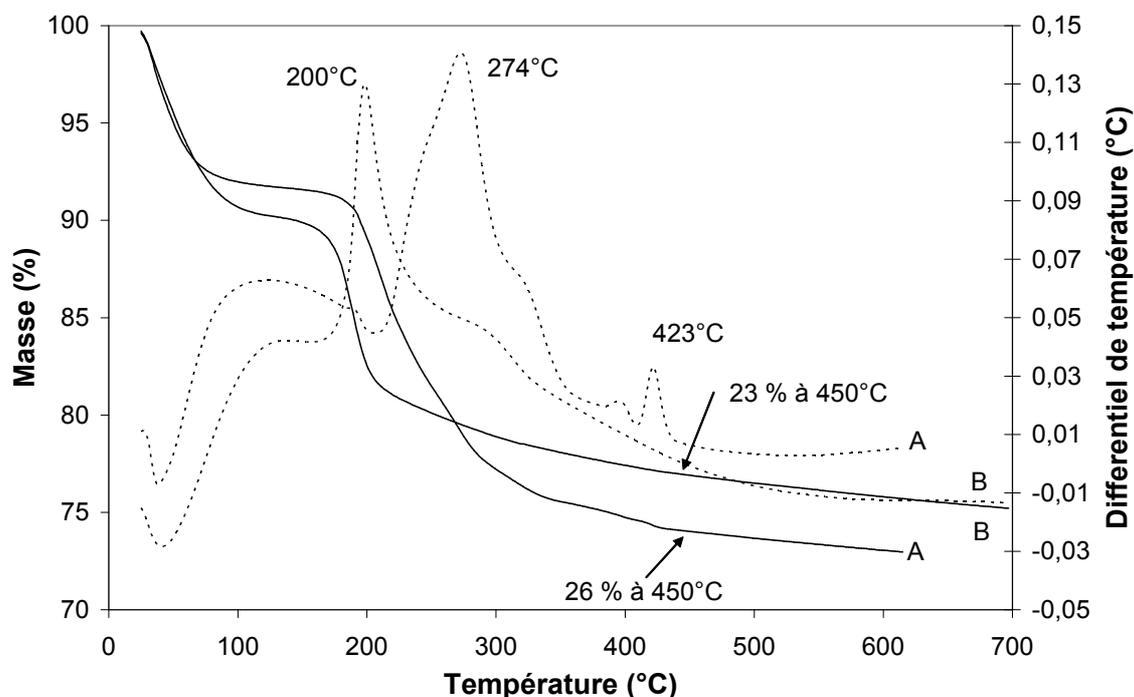


Figure III-28 : Courbes ATG (—) et ATD (---) des composites SBA₁₀₀/Cn₅-Mm (A) et SBA₁₀₀/Cn₅-Is (B).

Un dernier pic exothermique de faible intensité est observé à 433°C dans le cas de la décomposition du sel pur. Il apparaît avec une plus forte intensité (toujours à 423°C) dans le cas d'un mélange mécanique, alors qu'il a totalement disparu dans le cas de l'imprégnation. Cette observation suggère que ce faible exotherme caractérise bien une décomposition résiduelle de ligand quand il est encore en interaction avec le substrat. Si le ligand se décompose à plus basse température (imprégnation sèche), cet effet pourra ne plus s'observer.

4.3.3 Discussion des résultats obtenus par ATD-ATG

Une première conséquence pratique des résultats des analyses thermiques est la possibilité de choisir la température la plus basse possible à laquelle les composites devront être calcinés et à laquelle les particules de Fe₂O₃ seront déjà générées après élimination de la matière organique. Cette température de 450°C (Figure III-29) sera utilisée tout au long du travail.

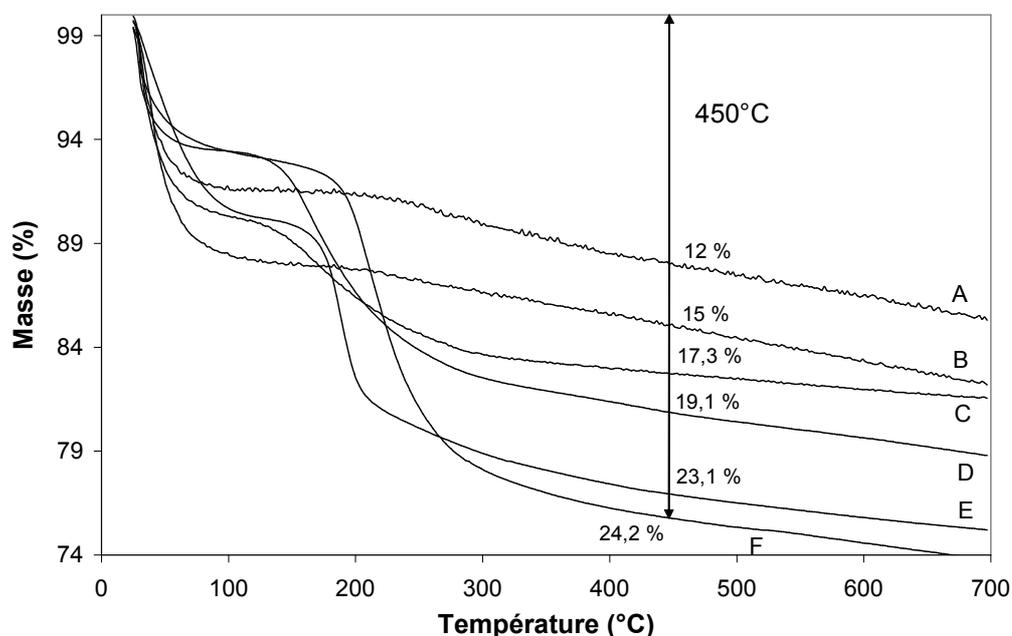


Figure III-29 : Analyse thermogravimétrique des précurseurs catalytiques SBA₁₀₀ (A) SBA₁₀₀/N₅-Is (B), SBA₁₀₀/C₅-Is (C), SBA₁₀₀/G₅-Is (D), SBA₁₀₀/Cn₅-Is (E), SBA₁₀₀/E₅-Is (F).

Un second effet, à savoir la diminution systématique des températures de décomposition des sels et chélates insérés dans les canaux de la silice, pourra être relié à la dispersion et/ou à la force de rétention des particules finales de Fe₂O₃ sur le support.

Le Tableau III-4 reprend ces températures dans le cas des divers composés étudiés :

Tableau III-4: Températures de décomposition des sels et chélates, seuls ou en interaction avec la silice SBA-15

Composé	Effet	Température (°C)
Fe(III) nitrate seul	déshydratation	75
SBA ₁₀₀ /N ₅ -Mm	"	63
SBA ₁₀₀ /N ₅ -Is	"	45
Fe(II) gluconate seul	décomp. anion	210
SBA ₁₀₀ /G ₅ -Mm	"	207
SBA ₁₀₀ /G ₅ -Is	"	168
Fe(III)/NH ₄ citrate seul	décomp. anion	275-321
SBA ₁₀₀ /C ₅ -Mm	"	274
SBA ₁₀₀ /C ₅ -Is	"	200
Fe(III)/Na EDTA seul	décomp. anion	432
SBA ₁₀₀ /E ₅ -Mm	"	413
SBA ₁₀₀ /E ₅ -Is	"	223

Le mécanisme qui régit cet effet a été décrit dans le § 4.3.2.2 et 4.3.2.3.

La conséquence la plus importante de cette première étude de la stabilité des composites nous a permis de prévoir, à partir du modèle esquissé plus haut, que le chélate Fe(III)/Na-EDTA est probablement le mieux retenu en surface ("effet de panier") et fournira, après décomposition, des particules de Fe₂O₃ les mieux dispersées, sans doute aussi les plus fortement retenues en surface interne, plus particulièrement près de (ou dans) les micropores du support. On peut supposer que plus le confinement est important, mieux l'oxyde sera retenu (cas du chélate Fe-EDTA), ce qui explique à la fois la forte dispersion des particules et leur relativement forte rétention en surface.

Le modèle ci-dessous (Figure III-30) résume schématiquement ce mécanisme:

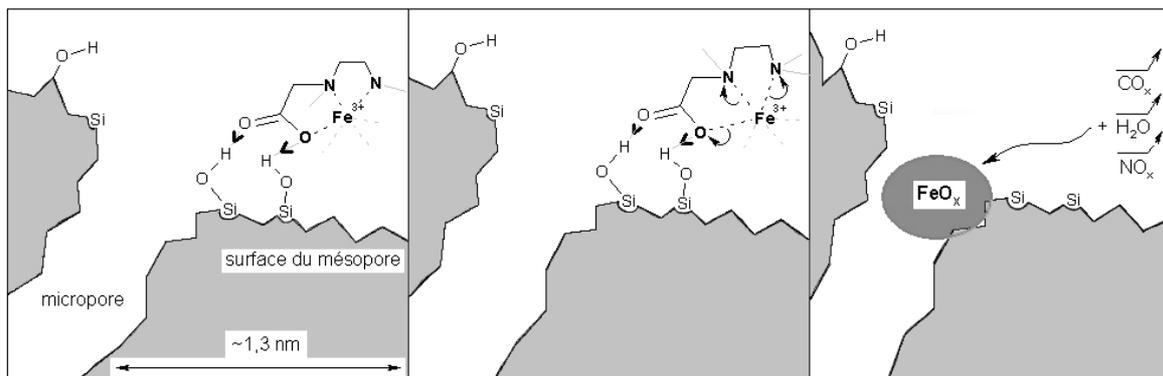


Figure III-30 : Schéma 1) d'interaction du chélate Fe-EDTA avec les silanols de la silice SBA-15 (formation de liaisons hydrogène), 2) d'ouverture du chélate par affaiblissement des liaisons N-Fe et O-Fe et libération du fer et 3) de formation des particules d'oxyde de fer préférentiellement dans les micropores de la silice.

Les deux autres chélates se comportent de façon similaire mais pourraient être un peu moins efficaces en terme de dispersion et/ou de rétention des particules finales de Fe₂O₃, à cause d'un effet de confinement moins favorable des précurseurs dans le réseau interne du support. Les ligands libéreront l'oxyde dans des conditions moins favorables à une bonne dispersion et rétention.

Les nitrates, sans effet chélate, devraient générer, après décomposition, des particules de Fe₂O₃ encore moins bien retenues et certainement moins dispersées. Dans notre cas, les nitrates sont déjà décomposés durant l'étape de séchage et le vrai précurseur de Fe₂O₃ est une espèce très proche, hydratée, de type FeO_x(OH)_y (avec 2x=y=3). Cette espèce, déjà notablement déshydratée aux basses températures, va générer très tôt les particules d'oxyde, sans doute peu dispersées au départ. Et même si elles sont dispersées, elles auront le temps de s'agglomérer avant d'interagir plus fortement avec le support à plus haute température. Nous verrons que cette supposition est parfaitement corroborée par les résultats en microscopie électronique (§ 4.5).

4.4 Isothermes d'adsorption d'azote

La physisorption d'azote permet de mettre en évidence la variation des propriétés texturales des catalyseurs au cours des diverses étapes de leur préparation. Pour rappel, les volumes, surfaces et diamètres caractéristiques des supports mésoporeux sont systématiquement ceux de matériaux préalablement calcinés et dégazés avant analyse.

Le but de cette investigation est de visualiser, voire de quantifier les changements texturaux des composites lors de leur modification par adsorption des chélates, suivie de la phase de re-calcination. Les paramètres qui devraient être les plus sensibles à ces modifications seront les surfaces spécifiques, les volumes poreux (micro, méso et total), les diamètres des canaux et l'épaisseur des parois.

4.4.1 Surfaces et volumes poreux des composites FeSBA-15

Les valeurs de la surface BET (interne), surface externe et des volumes microporeux, mésoporeux et du volume total (micro+méso+inter-grains) de quelques composites sont présentés dans le Tableau III-5.

Tableau III-5 : Surfaces BET et volumes poreux totaux

Echantillon	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Surf. externe (m ² .g ⁻¹)	Volume microporeux (cm ³ .g ⁻¹)	Volume mésoporeux (cm ³ .g ⁻¹)	Vol poreux total (cm ³ .g ⁻¹)
SBA ₁₀₀ -C	810	130	0,077	1,11	1,37
SBA ₁₀₀ /N ₅ -IsC	770 (-5 %)	85 (-34 %)	0,081 (+5 %)	1,03 (-7 %)	1,15 (-16 %)
SBA ₁₀₀ -C	756	216	0,045	0,876	1,17
SBA ₁₀₀ /G ₂ -IsC	691 (-9 %)	-	0,031 (-31 %)	0,861 (-17 %)	1,02 (-13 %)
SBA ₁₀₀ /G ₅ -IsC	673 (-11 %)	176 (-19 %)	0,032 (-29 %)	0,718 (-18 %)	0,95 (-19 %)
SBA ₁₀₀ -C	822	174	0,037	1,082	1,31
SBA ₁₀₀ /Cn ₂ -IsC	701 (-15 %)	99 (-43 %)	0,039 (+5 %)	0,923 (-15 %)	1,06 (-19 %)
SBA ₁₀₀ /Cn ₅ -IsC	620 (-25 %)	84 (-52 %)	0,046 (+20 %)	0,8 (-26 %)	0,92 (-30 %)
SBA ₁₀₀ -C	782	225	0,048	0,902	1,20
SBA ₁₀₀ /E ₂ -IsC	555 (-29 %)	117 (-48 %)	0,002 (-96 %)	0,751 (-17 %)	0,91 (-24 %)
SBA ₁₀₀ /E ₅ -IsC	486 (-38 %)	87 (-61 %)	-0,008 (-100 %)	0,635 (-30 %)	0,75 (-38 %)

1) On remarque une diminution régulière de la surface BET en fonction du taux d'imprégnation, mais aussi en fonction de la nature du précurseur imprégné. Puisque les ions nitrate et les anions organiques sont décomposés avant la mesure, ces diminutions doivent être directement corrélées à la quantité de Fe₂O₃ généré, mais aussi à sa texture, c'est-à-dire à sa façon de se répartir dans les canaux de chaque composite.

La diminution de 5% dans le cas des nitrates s'explique aisément si on suppose, en se fondant sur les résultats de l'analyse ATG-ATD, que le nitrate de Fe(III) devrait générer une faible quantité de grosses particules d'oxyde qui occuperont seulement une partie du volume, en le bouchant éventuellement.

Par ailleurs, les chélates sont supposés générer de très petites particules d'oxyde qui, en fonction du pouvoir chélatant de l'anion, vont se déposer sans doute d'abord dans les micropores puis sur une grande partie des parois à forte courbure ou dans les anfractuosités (micro particules) puis éventuellement sur d'autres parties de la surface interne, sous forme de particules sub-nanométriques.

Les diminutions observées dans le tableau suggèrent que le pouvoir chélatant du précurseur, et donc le degré de répartition superficielle des particules d'oxyde, vont augmenter dans l'ordre Gluconate<Citrate<EDTA. Des diminutions semblables des surfaces BET ont été observées dans le cas d'imprégnation de MCM-41 par le nitrate et le citrate de nickel(II)¹⁴.

La diminution des températures de décomposition thermique de ces 3 chélates (voir III.4.3.6) confirme parfaitement cette tendance, qui, par ailleurs, est aussi en parfait accord avec le pouvoir "masquant" des anions chélates vis-à-vis des ions fer, comme le suggèrent, par ailleurs, les géométries idéalisées des chélates de départ (voir schémas § II-3).

2) La surface externe de chaque support diminue également en fonction du taux de remplissage par l'oxyde de fer et, de manière plus irrégulière, en fonction de la nature du précurseur. Puisque l'oxyde se dépose, dans tous les cas, uniquement à l'intérieur des pores du substrat (hypothèse découlant de la définition de l'imprégnation sèche idéale), la seule façon d'expliquer une diminution de la surface externe des composites est de supposer une coalescence des particules des différents composites, à la température de la calcination. Effectivement, la calcination conduit à une diminution supplémentaire. A ce stade, il n'est ni possible, ni logique de corrélérer le degré de coalescence avec la texture de l'oxyde déposé dans les pores.

3) On remarque que chacune des phases initiales SBA-15 contient une petite quantité de micropores (3 à ~8% du volume total). Ces micropores seront logiquement affectés par une insertion de particules d'oxyde, qui s'y déposeront en priorité, dès leur formation. On note (colonne 3 du tableau III-4) que les micropores disparaissent (environ 30%) dans le cas du gluconate, mais qu'ils ont totalement disparu dans le cas de l'EDTA, suggérant que les particules d'oxyde bouchent tous les micropores (hypothèse retenue dans ce dernier cas), ce dès qu'on ajoute 2% de Fe via la première imprégnation. Dans le cas des anions gluconate, moins bons agents chélatants, les particules d'oxyde de fer ne se répartissent sans doute pas sur toute la surface interne du composite et, dès lors, n'atteignent pas tous les micropores à courbure favorable, confirmant les hypothèses précédentes.

Il est, par ailleurs, remarquable de constater qu'on crée des micropores dans le substrat lorsqu'on calcine le composite préparé à partir du nitrate et du citrate de Fe/NH₄. Difficilement interprétable *a priori*, ce résultat pourrait néanmoins s'expliquer si l'on considère que les ions nitrate résiduels, mais aussi ammonium, génèrent, lors de la calcination

oxydative, des oxydes d'azote, qui sont connus pour détruire partiellement et très localement les matériaux siliciques en y provoquant des micro fissures¹⁵.

4) Le volume total, qui tient compte des mésopores et des espaces inter-grains, mais surtout le volume mésoporeux, diminue un peu dans le cas des composites générés à partir du nitrate de fer. Il diminue davantage et régulièrement dans les 3 autres cas, toujours dans l'ordre Gluconate<Citrate,<EDTA, ce qui reste bien en accord avec le pouvoir chélatant croissant de ces anions et avec leur aptitude à disperser de plus en plus efficacement les particules d'oxyde, dans cet ordre. En effet, pour une quantité équivalente d'oxyde intracristallin (en moyenne 3,85% massique en Fe ou 5,5% en Fe₂O₃, après la seconde imprégnation, voir Tableau III-3), on garde plus d'oxyde à l'intérieur des mésopores si les particules sont fortement retenues (EDTA) que dans le cas d'agglomérats de particules plus isolées mais moins retenues, comme dans le cas du nitrate. Les résultats MET (voir par exemple, § 4, Figure III-41 (A)) confirment effectivement que, dans ce dernier cas, la calcination résulte en une migration partielle des particules de Fe₂O₃ vers la surface externe de la particule, libérant ainsi une partie de la porosité. Nos observations sont aussi comparables à celles observées dans le cas de NiO/MCM-41¹⁶ (diminution du volume poreux de 15% après imprégnation de 10% de NiO introduit via une imprégnation sèche du citrate).

4.4.2 Isothermes et formes des hystérèses

L'allure des isothermes des catalyseurs calcinés est comparée dans la Figure III-31. L'allure des hystérèses est sensiblement la même pour les quatre catalyseurs étudiés.

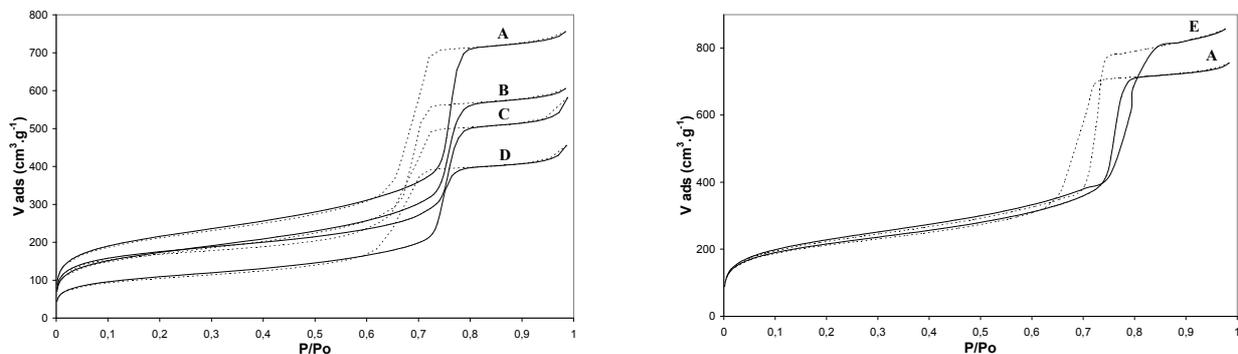


Figure III-31 : Isothermes d'adsorption-désorption des solides SBA₁₀₀/N₅-IsC (A), SBA₁₀₀/Cn₅-IsC (B), SBA₁₀₀/G₅-IsC (C), SBA₁₀₀/E₅-IsC (D) et SBA₁₀₀-C (E) précurseur de A.

La forme de l'hystérèse est caractéristique de la géométrie de la porosité étudiée. Janssen et al^{17,18} ont en effet observé une modification de l'isotherme de désorption quand des particules d'or ou de zircon sont insérées dans la porosité d'un support SBA-15 (Figure III-32) et ont attribué ce résultat à un bouchage de la mésoporosité. L'isotherme de désorption indique, dans ce cas, une évaporation capillaire en deux étapes :

- 1) évaporation capillaire dans les mésopores non bouchés ($0,6 < p/p^\circ < 0,8$)
- 2) évaporation capillaire dans les mésopores bouchés ($0,4 < p/p^\circ < 0,6$)

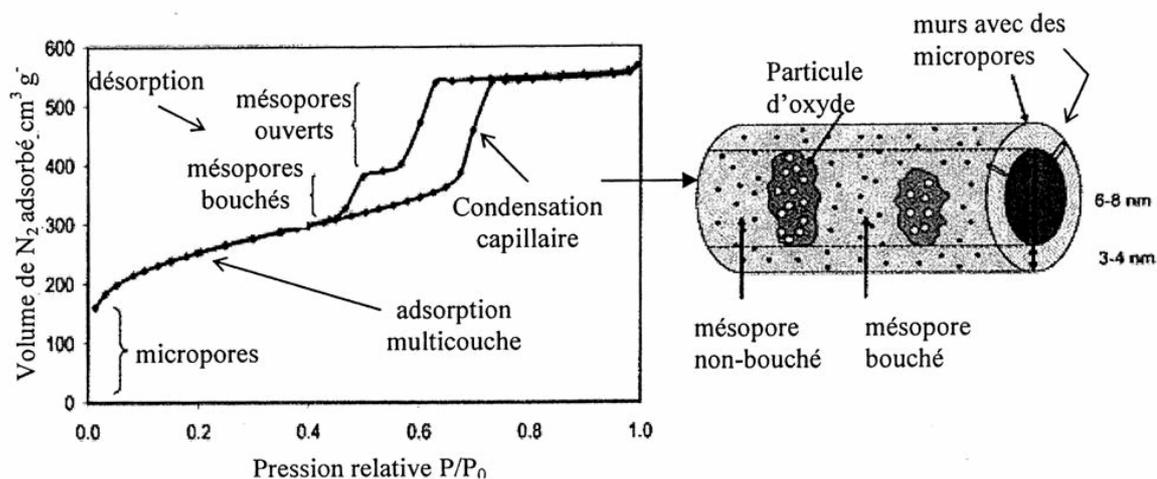


Figure III-32 : Effet sur la forme de l'hystérèse d'un bouchage de pores du solide Au-SBA-15, selon Janssen et al¹⁷

Par comparaison avec le précurseur non imprégné, l'adsorption d'azote montre que, dans le cas de nos 4 composites, il n'y a pas de bouchage global des pores, comme on pouvait s'y attendre dans le cas de particules nanométriques. Dans le cas du catalyseur SBA₁₀₀/N₅-IsC, un bouchage partiel ou ponctuel des pores est pourtant observé (résultats MET, § 4.5) mais il n'affecte apparemment pas la mésoporosité globale du solide imprégné car les particules qui bouchent les canaux restent isolées, la plupart du temps à l'intérieur du canal.

4.4.2.1 Distribution des tailles des pores

Les distributions des tailles des pores sont obtenues par traitement des isothermes par le logiciel Micromeritics, plus simple d'utilisation dans ce cas. Pour affiner les résultats, il a été tenu compte de plusieurs isothermes pour chaque composite. Les résultats sont repris dans le Tableau III-6.

Le traitement croisé des données de diffraction des rayons X et d'adsorption d'azote indique une augmentation de l'épaisseur des parois de la structure mésoporeuse, parallèle à une diminution des diamètres des pores, sans variation significative de son paramètre de réseau *a*, ce qui traduit bien une imprégnation de l'oxyde des deux côtés de chaque paroi. Notons que tous ces paramètres résultent d'un calcul moyen sur toute la masse du composite engagée dans la mesure de l'adsorption et suggèrent juste que l'oxyde est bien généré à l'intérieur des canaux, sans rendre compte de la taille réelle des particules, ni surtout de leur distribution.

Tableau III-6 : Diamètre poreux et épaisseur des parois siliciques

Echantillon	Diamètre poreux le plus représentatif / désorption (nm)	a ₀ (nm) DRX	Épaisseur des parois poreuses / désorption (nm)
SBA ₁₀₀ -C	7,6	11,3	3,7
SBA ₁₀₀ /N ₂ -IsC	-	11,5	-
SBA ₁₀₀ /N ₅ -IsC	6,7	11,9	5,2
SBA ₁₀₀ -C	7,3	10,7	3,4
SBA ₁₀₀ /G ₂ -IsC	7,2	11,9	4,7
SBA ₁₀₀ /G ₅ -IsC	6,6	12,5	(5,9)*
SBA ₁₀₀ -C	7,6	11,1	3,5
SBA ₁₀₀ /Cn ₂ -IsC	6,9	11,3	4,4
SBA ₁₀₀ /Cn ₅ -IsC	6,8	11,3	4,5
SBA ₁₀₀ -C	7,3	11,3	4
SBA ₁₀₀ /E ₂ -IsC	7,0	11,1	4,1
SBA ₁₀₀ /E ₅ -IsC	6,0	11,2	5,2

*: distribution large (entre 5,3 et 7,7 nm; graphe non montré)

4.4.2.2 Facteurs correctifs

Clairement, la formation de nanoparticules d'oxyde de fer à l'intérieur des mésopores réduit le diamètre moyen des pores ainsi que leur surface interne et leur volume. Plusieurs autres effets différents pourraient également causer la diminution des valeurs de porosité et de surface :

1) Influence de la définition même des unités utilisées. Les surfaces et volumes sont massiques (m².g⁻¹ et cm³.g⁻¹ respectivement) et diminueront donc si la masse (en réalité la densité) du solide augmente¹⁹. Nous n'avons pas évalué cet effet, peu important.

2) Lors de la synthèse du catalyseur, le support silicique subit différents traitements comme l'imprégnation en solution aqueuse suivie de séchage et de calcination. Ces étapes sont susceptibles de provoquer des modifications de la surface silicique par hydrolyse/déshydratation. La première calcination du surfactant à 550°C offre une surface qui présente un grand nombre de silanols (environ 5 à 7 par nm²²⁰) mais aussi un nombre non négligeable de groupements "siloxane" superficiels. Les deux imprégnations successives en milieu acide peuvent être à l'origine de la rupture de certaines liaisons siloxane peu stables conduisant à une hydrolyse partielle et non destructrice (pas de perte de matière) de cette surface. La reformation des liaisons est ensuite possible par polycondensation des silanols lors des séchages et de la calcination ultérieure.

Afin d'évaluer l'influence de ce paramètre, la silice SBA-15 a subi une "imprégnation sèche" selon le même protocole que celui précédemment utilisé pour nos catalyseurs, avec une solution aqueuse ne contenant aucun sel ou complexe de fer, stabilisée à un pH compris entre 3 et 4 par ajout d'acide chlorhydrique.

Une analyse par adsorption d'azote du support calciné, imprégné une fois puis re-calciné, et imprégné deux fois puis re-calciné, (Figure III-33 et Tableau III-7) montre effectivement une diminution des principaux paramètres caractérisant la porosité principale, allant de 2% pour la surface des mésopores, jusque environ 5% pour le volume poreux total et le diamètre des canaux.

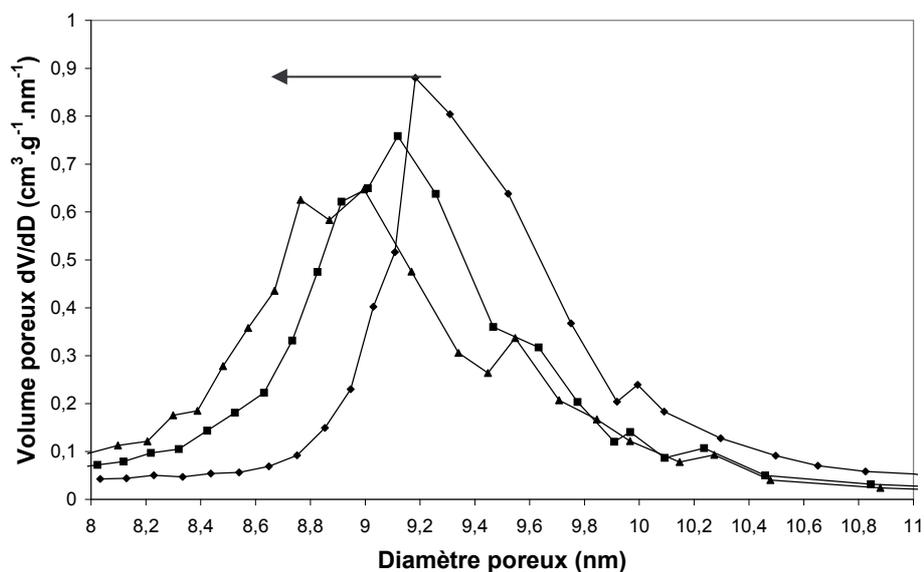


Figure III-33 : Distribution en tailles de pores pour une silice de type SBA-15 calcinée (◆), imprégnée 1 fois puis calcinée (■) et imprégnée 2 fois puis calcinée (▲).

Tableau III-7 : Evolution des caractéristiques texturales du support SBA-15 lors d'une imprégnation en milieu acide.

Echantillon	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Vol poreux total (cm ³ .g ⁻¹)	Diamètre poreux le plus représentatif/adsorption* (nm)
SBA-15 calcinée	760	1,23	9,4
SBA-15 imprégnée 1 fois	751 (1,2 %)	1,19 (3,3 %)	9,15 (2,7 %)
SBA-15 imprégnée 2 fois	745 (2,0 %)	1,16 (5,7 %)	8,95 (4,8 %)

* Les diamètres mesurés sur la courbe d'adsorption, quelque peu surestimés, sont utilisées ici car la résolution des courbes de distribution est plus précise (graphe non montré). On notera cependant que les valeurs obtenues sur les courbes de désorption (comme dans le Tableau III-6), bien qu'un peu sous-estimées, sont le plus souvent rapportées dans la littérature car, apparemment plus proches de la réalité, ce qui justifie leur utilisation généralisée dans ce travail.

4.5 Microscopie électronique à transmission (MET) couplée à l'analyse élémentaire par EDX et à la diffraction électronique

4.5.1 Observation du solide SBA₁₀₀/N₅-IsC

Les Figures III-34-A et III-35-B montrent clairement la présence de particules réparties de manière homogène et essentiellement situées à l'intérieur des pores. On remarque néanmoins parfois une agglomération un peu plus importante sur le pourtour de certaines zones (grains), ce qui pourrait suggérer une migration partielle de certaines particules vers la surface, lors de la calcination, sans doute parce que les particules ne sont pas très fortement retenues sur les parois.

Les particules occluant les canaux semblent avoir un diamètre qui correspond au diamètre des pores, c'est-à-dire de 7-8 nm environ. Bien que la présence de particules plus petites ne soit pas exclue, il est difficile de les visualiser sur nos clichés. La taille de la plupart des particules semble donc imposée par la géométrie des canaux dans lesquels elles sont insérées, ce qui leur confère, dans la plupart des cas, une forme sphérique, parfois une forme intermédiaire entre la sphère et le cylindre.

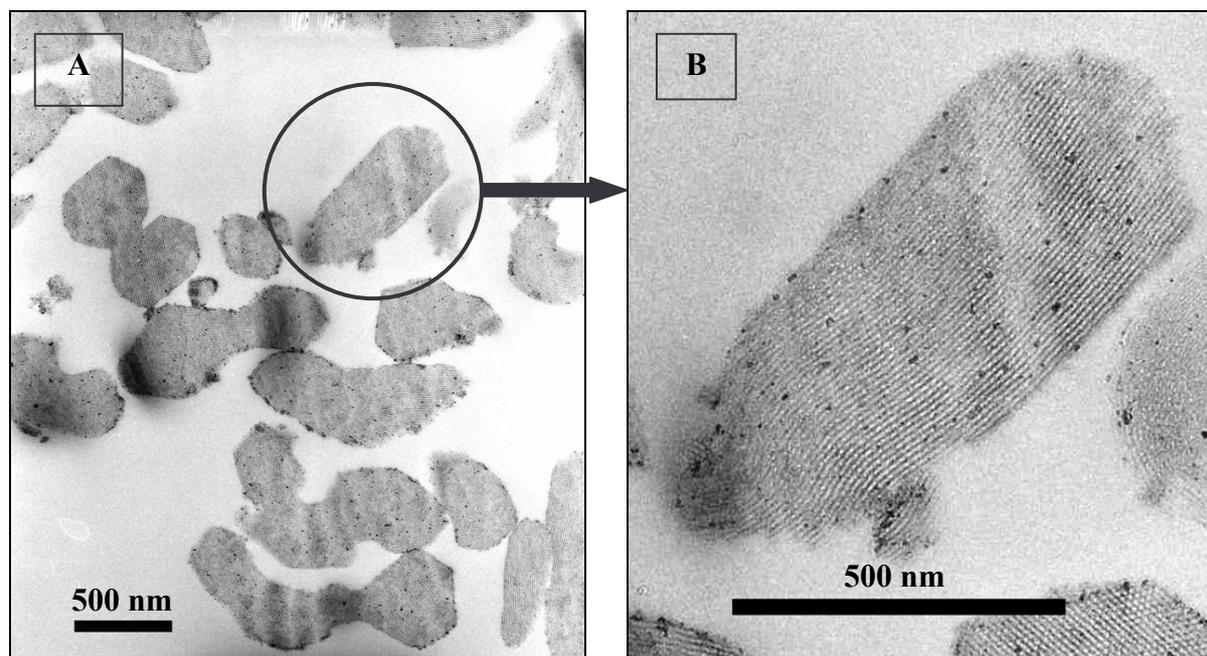


Figure III-34 : Clichés de microscopie électronique à transmission du composite SBA₁₀₀/N₅-IsC (A), zoom sur un grain en coupe longitudinale (B).

Les Figures III-34-B et III-35-A, et surtout les Figures III-36 et III-37-B (haute résolution) suggèrent que chaque canal est obstrué, en moyenne, par une particule et que l'obturation par deux particules ou la présence de canaux vides, est rare. Cette observation

nous a conduits à proposer un modèle de bouchage des canaux linéaires à double ouverture, consécutive à l'évaporation de la solution qui les imprègne (Figure III-52).

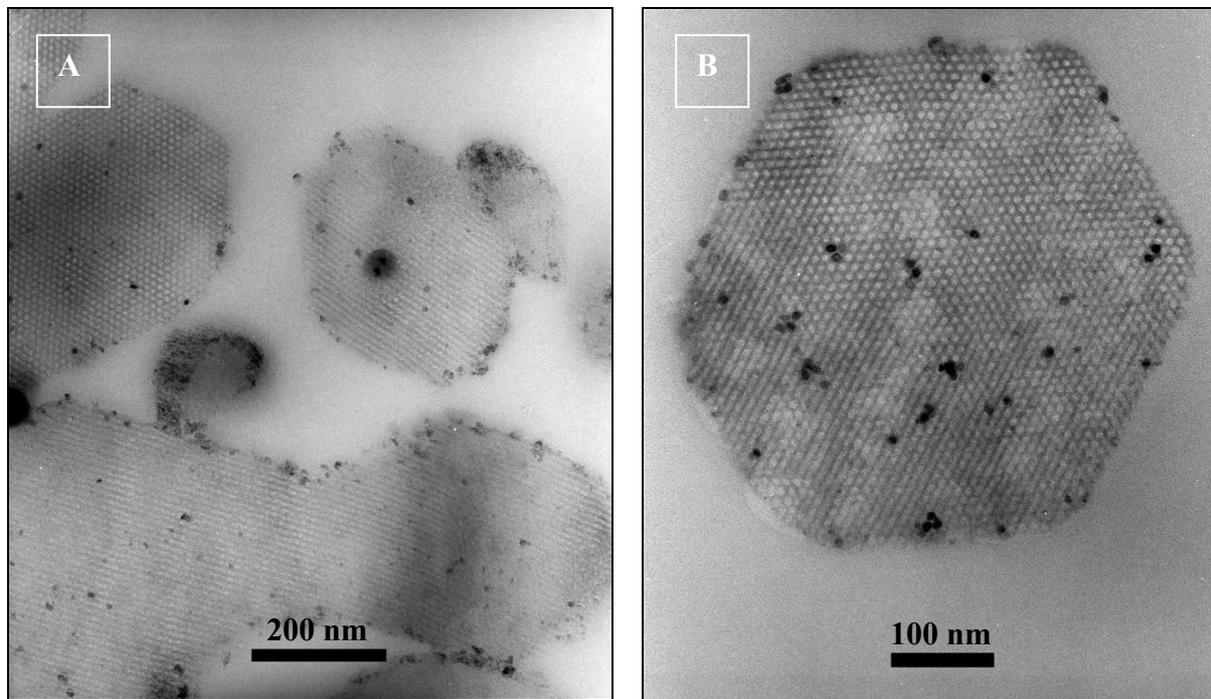


Figure III-35 : Clichés de microscopie électronique à transmission du composite SBA₁₀₀/N₅-IsC (A) vue générale, (B) en coupe transversale d'un grain.

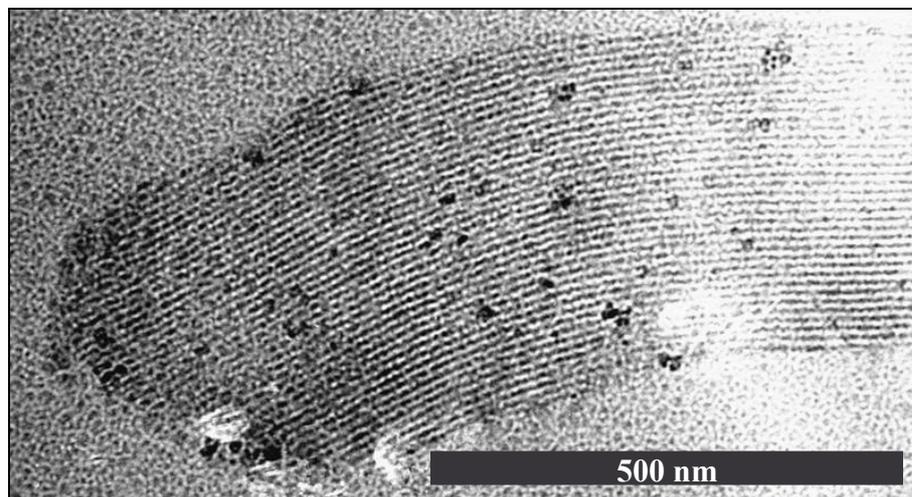


Figure III-36 : Clichés de microscopie électronique à transmission (haute résolution) d'un grain de SBA₁₀₀/N₅-IsC en coupe longitudinale.

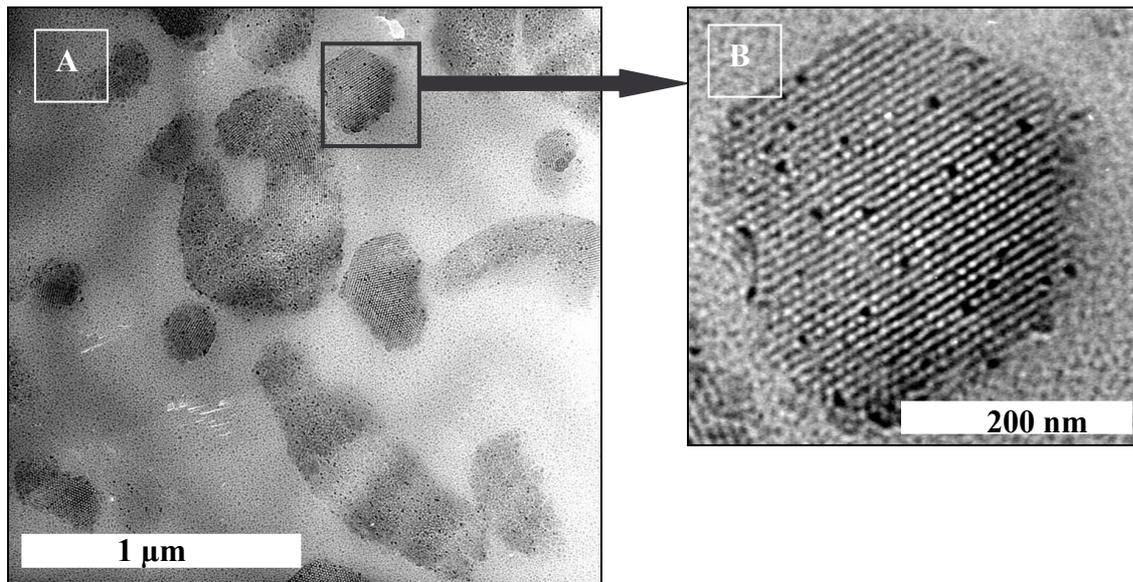


Figure III-37 : Clichés de microscopie électronique à transmission du composite SBA₁₀₀/N₅-IsC A) vue générale B) zoom de la coupe longitudinale d'un grain.

La Figure III-38 permet d'identifier la nature de ces particules. L'analyse EDX indique la présence de fer en concentration différente selon le contraste de la zone et la taille des particules visées. Un cliché de nanodiffraction électronique d'une particule, nous permet de préciser que le fer est cristallisé sous sa forme Hématite (Fe₂O₃ α, rhomboédrique, paramètres de maille : a=5,014, b=5,014, c=13,673), classiquement obtenue après une calcination de divers précurseurs de Fe(II) ou Fe(III) en milieu oxydant à 450°C.

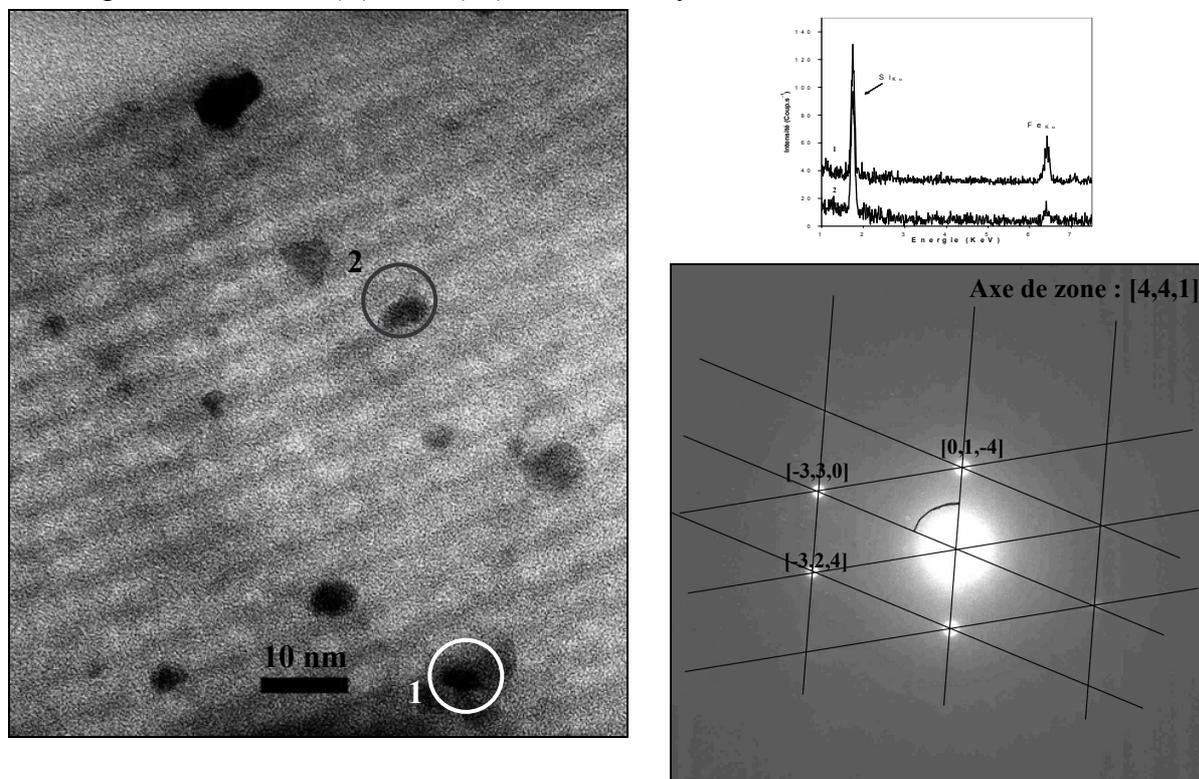


Figure III-38 : Cliché de microscopie électronique EDX correspondant et diffraction électronique sur une particule.

4.5.2 Observation du catalyseur SBA₁₀₀/G₅-IsC

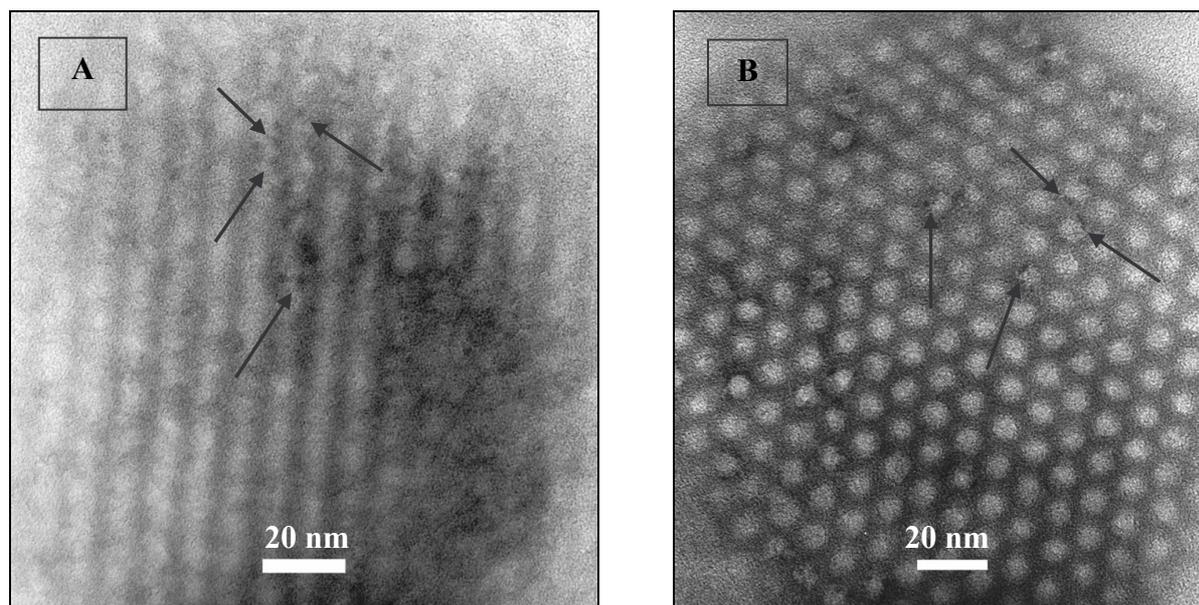


Figure III-39 : Clichés de microscopie électronique à transmission du composite SBA₁₀₀/G₅-IsC, A) Coupe longitudinale d'un grain, B) Coupe transversale

Les clichés ci-dessus mettent en évidence la présence de nombreuses particules dispersées à l'intérieur des canaux (flèches sur la Figure III-39) dont le diamètre est nettement inférieur à celui des canaux, qui, dès lors, ne sont jamais bouchés totalement. Leur obstruction partielle par des particules de petite taille rend bien compte du modèle proposé pour leur genèse à partir d'un précurseur de type chélate à pouvoir chélatant "moyen", donc moins efficace que dans le cas des anions citrate et surtout EDTA.

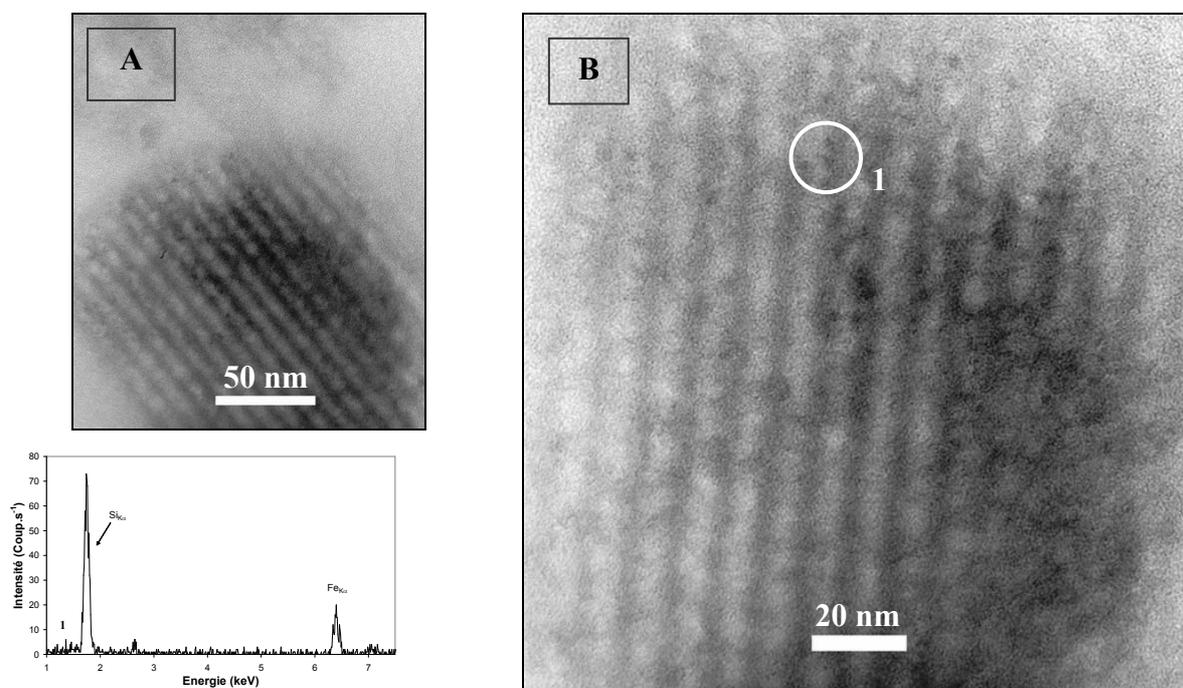


Figure III-40 : Clichés de microscopie électronique à transmission du composite SBA₁₀₀/G₅-IsC, (A) observation de particules en coupe longitudinale (B) EDX correspondante

La Figure III-40 montre clairement que les parois d'un canal peuvent aussi être imprégnées d'oxyde quasi invisible sur le cliché, donc de taille quasi nanométrique.

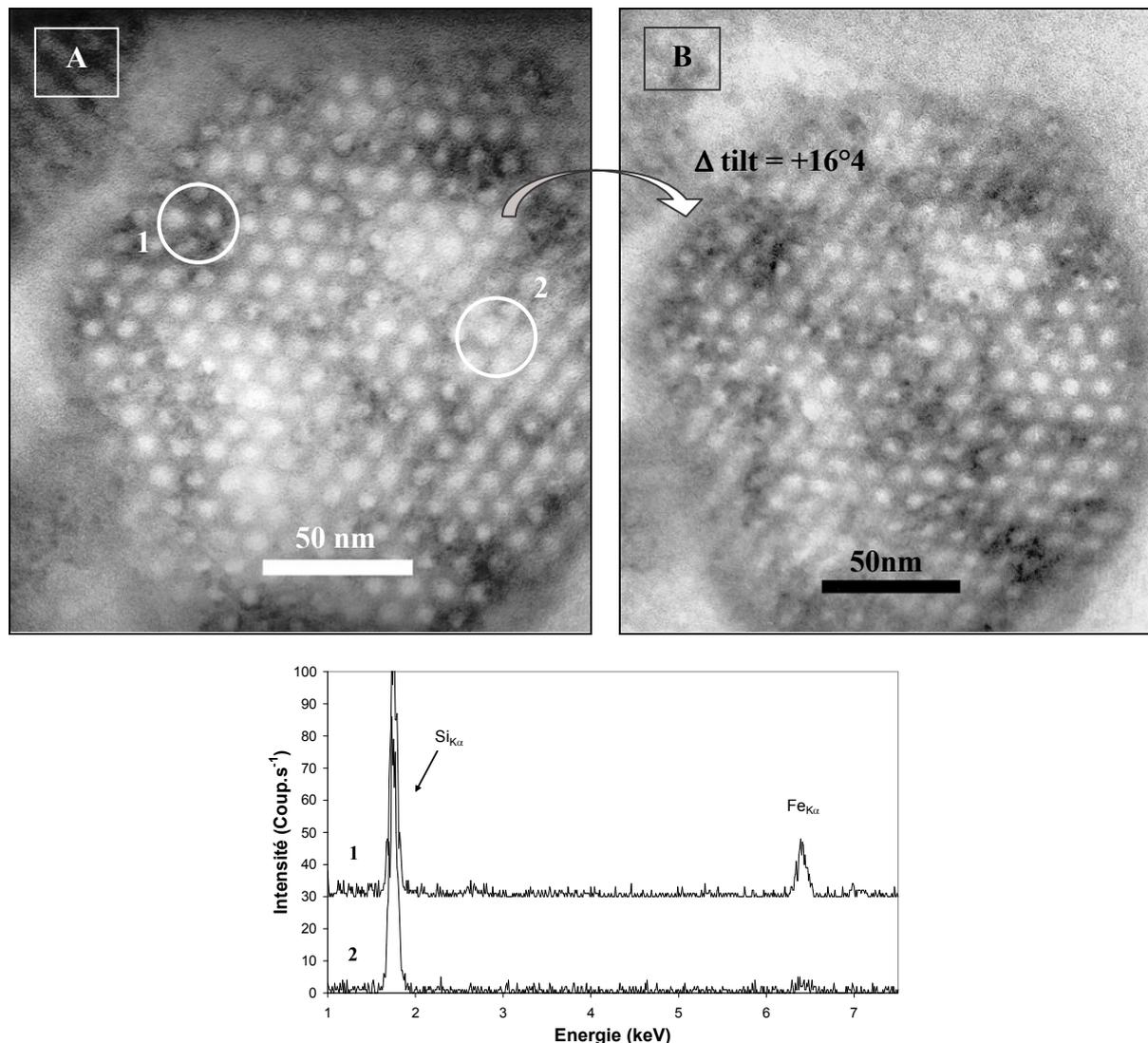


Figure III-41 : Clichés de microscopie électronique à transmission du composite SBA₁₀₀/G₅-IsC, (A) même zone après un « tilt » (basculement d'axe) de 16° (B).

L'exemple de la Figure III-41 montre bien que le fer n'est pas présent en quantité équivalente dans tous les canaux. La différence de contraste entre l'image originale et l'image « désaxée » indique que lorsque la particule de Fe₂O₃ est localisée (partie sombre de la zone 1), l'oxyde de fer se présente sous sa forme cristallisée, donc sous forme de particules. Les zones claires (zone 2) contiennent, par contre, beaucoup moins de fer, ce qui suggère que l'épaisseur analysée est plus faible ou que le fer n'est pas imprégné uniformément sur les parois. Plus clairement, les analyses EDX de la Figure III-42 indiquent que le fer peut être bien présent dans la porosité du support SBA-15 lorsque aucune particule n'est visible.

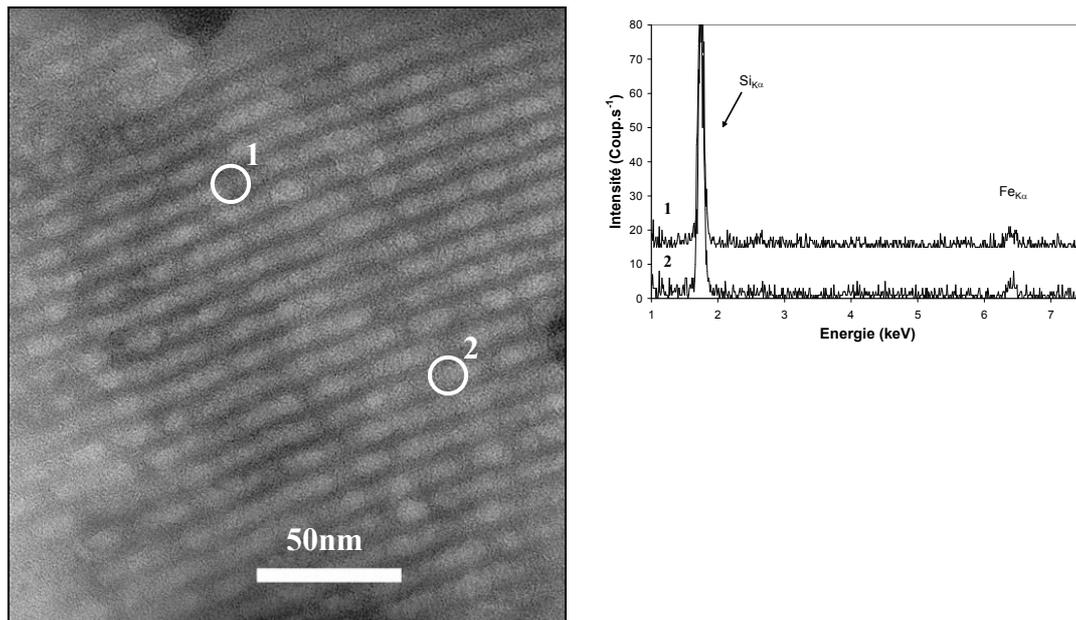


Figure III-42 : Clichés de microscopie électronique à transmission du composite SBA₁₀₀/G₅-IsC, A) Coupe longitudinale d'un grain, B) Coupe transversale

On conclura que la dispersion du fer est relativement homogène sur la surface interne du catalyseur SBA₁₀₀/G₅-IsC, l'oxyde étant reparti dans la porosité du support sous deux formes extrêmes :

- 1) Des particules observables (contrairement au catalyseur SBA₁₀₀/E₅-IsC, voir ci-dessous) mais d'un diamètre toujours inférieur à 5 nm.
- 2) Des particules fines et de faible contraste, difficiles à visualiser, mais probablement réparties de manière plus uniforme en surface.

4.5.3 Observation du catalyseur SBA₁₀₀/Cn₅-IsC

4.5.3.1 Microscopie électronique TEM

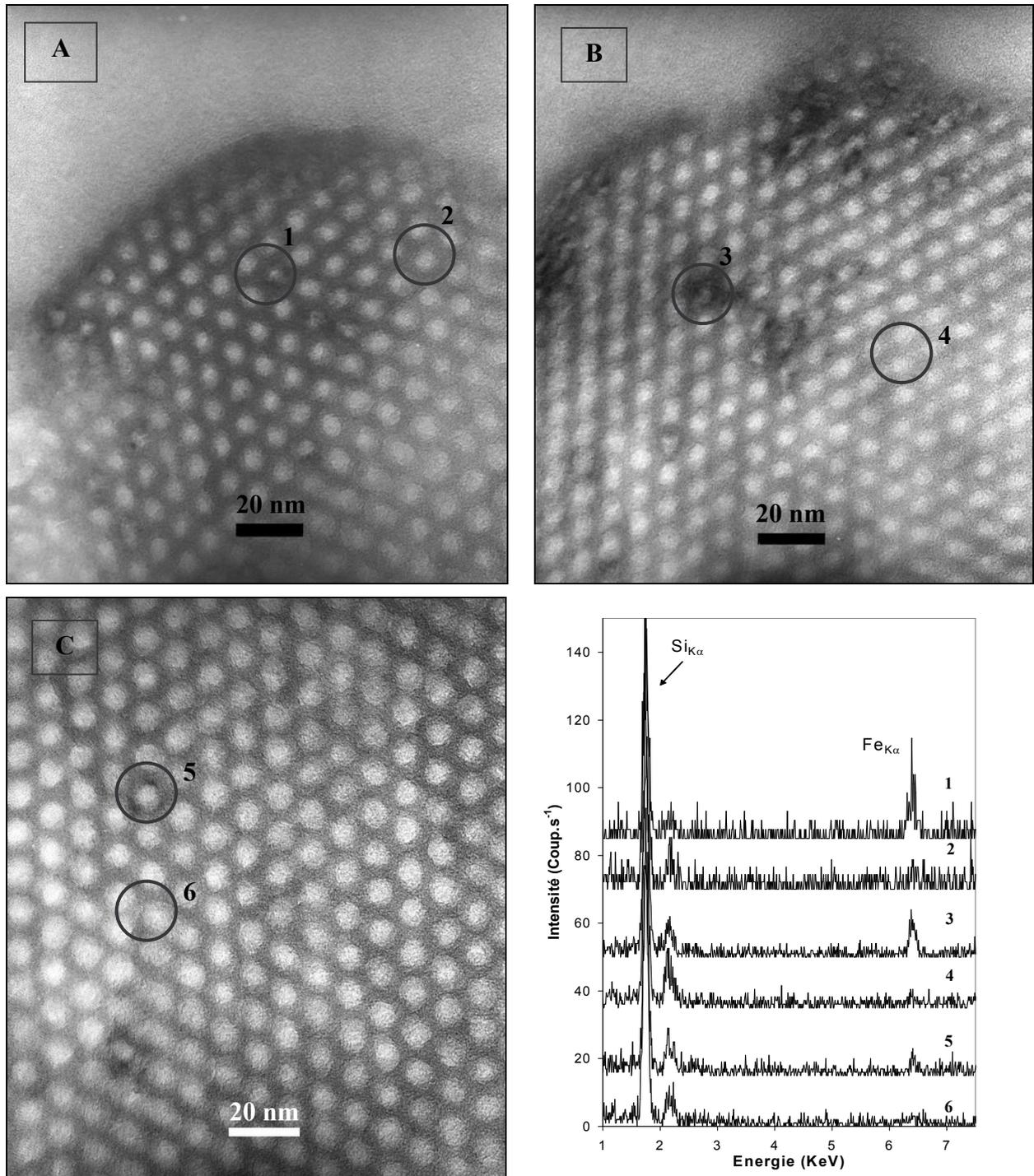


Figure III-43 : Clichés de microscopie électronique à transmission du composite SBA₁₀₀/Cn₅-IsC et analyses EDX correspondantes.

Quelques particules sont à peine visibles sur le composite SBA₁₀₀/Cn₅-IsC (voir, par exemple, zone 5), mais en quantité plus faible et de taille plus petite (<2,5 nm) que pour le solide SBA₁₀₀/G₅-IsC. Il est difficile de définir strictement sous quelle forme le fer est présent.

On pourrait soupçonner éventuellement un épaississement des parois, voire une restriction du diamètre des pores (Figure III-44). Ces caractéristiques, très difficiles à détecter sur les clichés, sont, par contre nettement mieux définies lors de l'adsorption d'azote. Comme pour les catalyseurs précédents préparés à partir d'autres chélates, le signal du fer est présent à l'intérieur des pores même dans le cas où aucune particule n'est visible (EDX 2,4,6 de la Figure III-43).

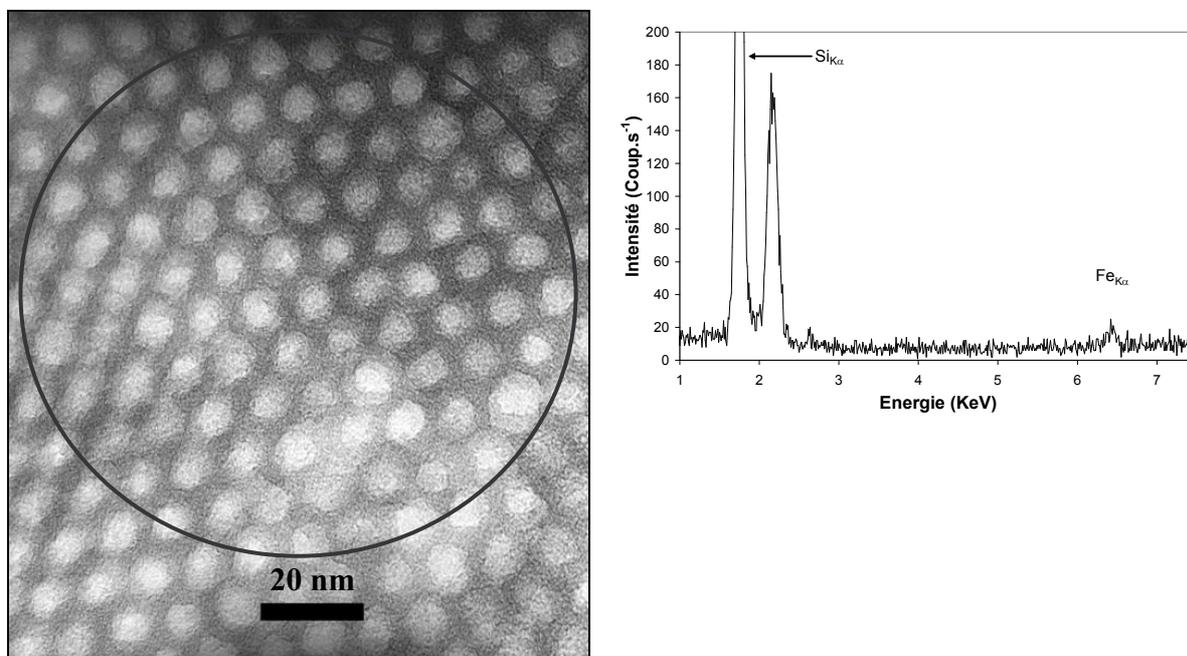


Figure III-44 : Clichés de microscopie électronique à transmission du composite SBA₁₀₀/Cn₅-IsC et EDX correspondants.

4.5.3.2 Microscopie Haute résolution

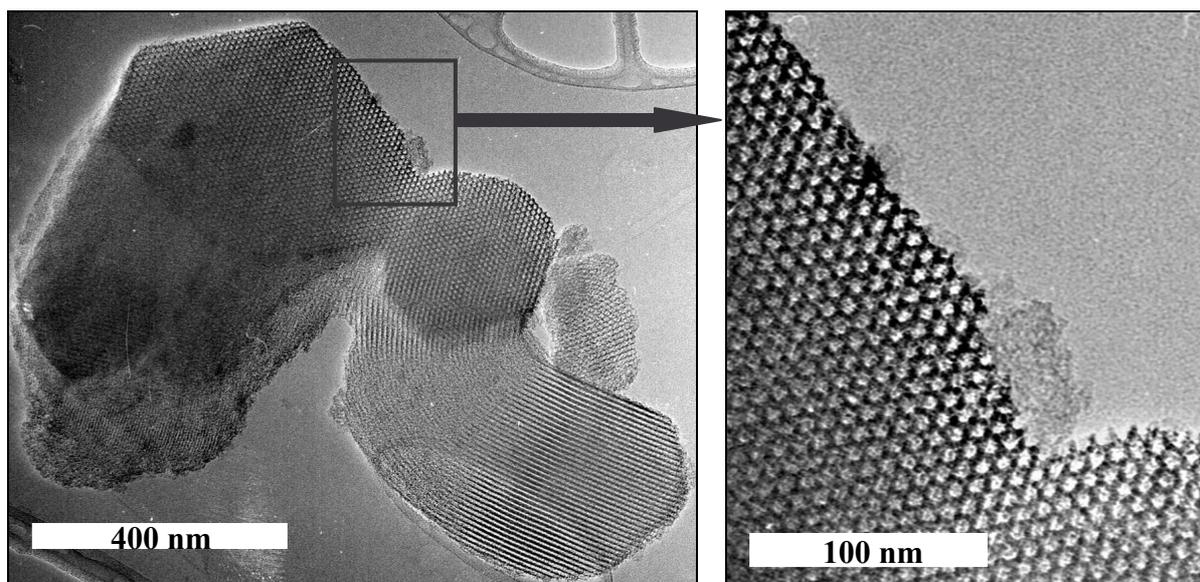


Figure III-45 : Clichés de microscopie électronique haute résolution (transmission) du composite SBA₁₀₀/Cn₅-IsC.

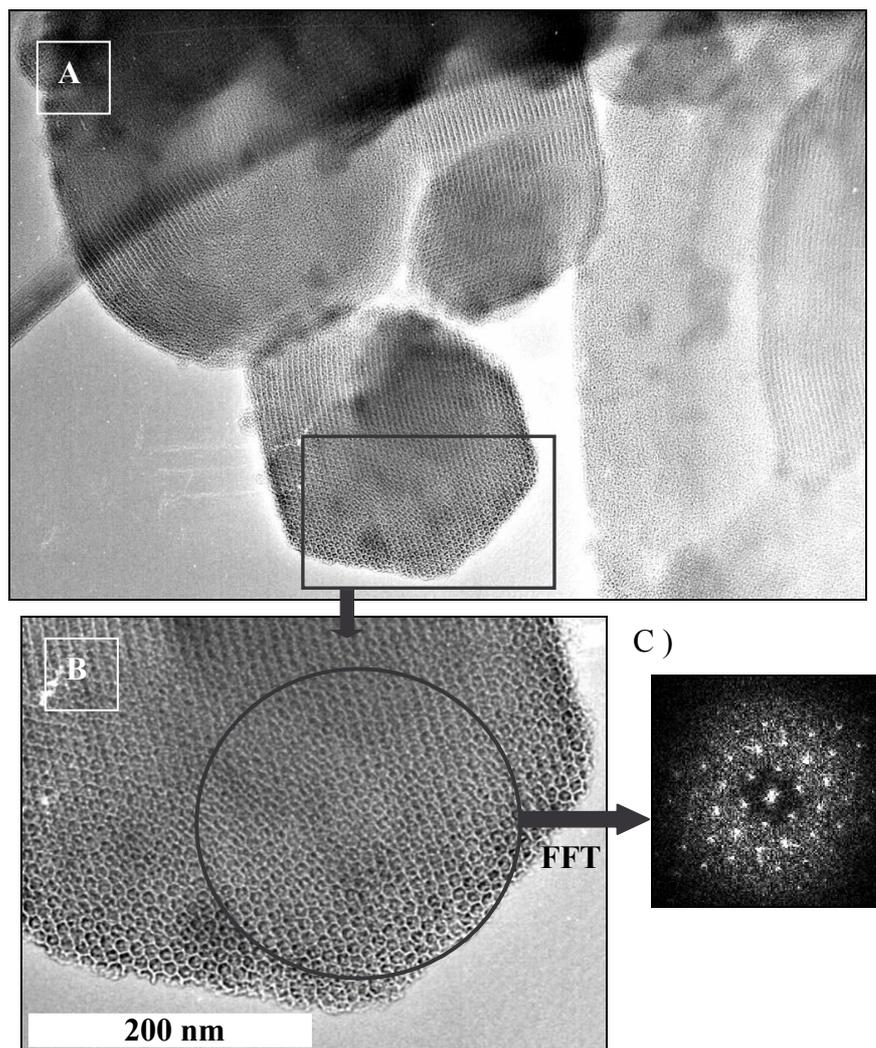


Figure III-46 : Cliché de microscopie électronique à transmission du composite SBA₁₀₀/Cn₅-IsC, A) vue générale surfocalisée, B) zoom sur le bord d'un grain, C) FFT de la structure silicique.

La surfocalisation de l'image (point focal au dessus de l'échantillon) fait apparaître les parois siliciques en blanc (Figure III-46). Ce nouveau contraste permet de faire apparaître la structure des parois mais l'apparente section hexagonale des pores est ici provoquée par l'arrangement hexagonal des canaux. C'est donc ici plus le réseau d'organisation que la forme des pores que l'on observe.

4.5.4 Exemple de mauvaise imprégnation: cas du composite SBA₁₀₀/C₅-IsC

L'imprégnation par le citrate de Fe(III) n'a pu être menée à bien à cause de la grande viscosité de cette solution (ce qui avait d'ailleurs justifié l'utilisation ultérieure du citrate de Fe(III)/NH₄). On s'attend à une imprégnation partielle et très inhomogène de certaines parties de la silice poreuse, par une solution visqueuse qui, après évaporation, devait saturer les canaux concernés par une masse importante d'oxyde qui devrait alors obstruer complètement

ces domaines. Nous avons jugé intéressant d'étudier par MET cette préparation, afin de visualiser ces obstructions sélectives et de démontrer l'utilité de la technique MET dans les cas plus idéaux, comme pour le composite SBA₁₀₀/C₅-IsC préparé à partir d'une solution beaucoup plus fluide.

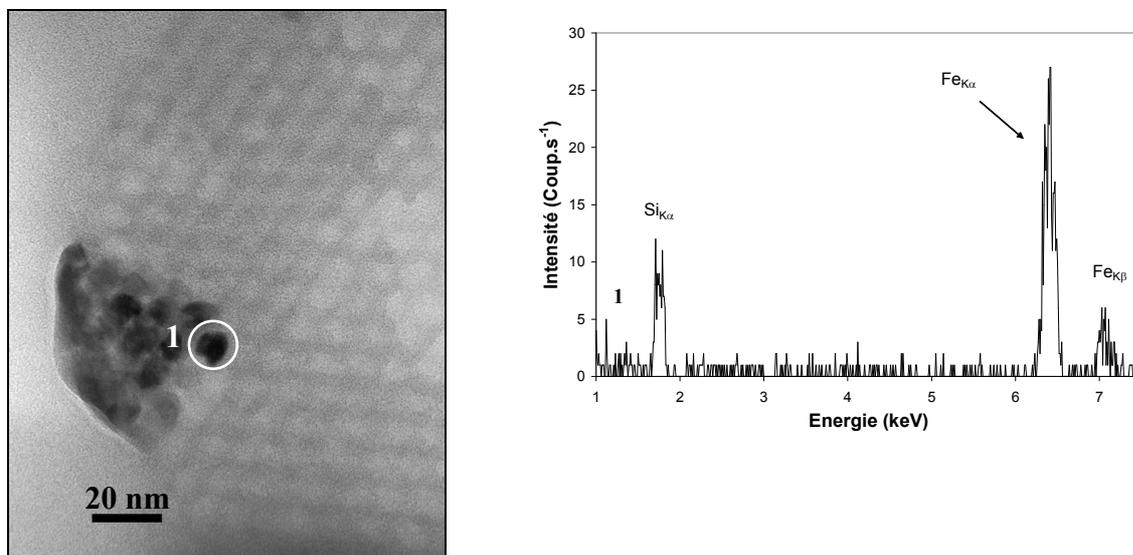


Figure III-47 : Cliché de microscopie électronique du solide SBA₁₀₀/C₅-IsC et analyse EDX correspondante.

Comme prévu, un agglomérat impressionnant de particules est visible sur la Figure III-47 et les analyses couplées EDX et de diffraction électronique confirment qu'il s'agit de particules cristallisées de α -Fe₂O₃. Ces particules agglomérées ont une taille égale ou supérieure à celle des canaux, et ne présentent pas d'intérêt au niveau catalytique puisque qu'elle ne sont pas dispersées sur le support.

La Figure III-48 présente également un agglomérat de particules apparemment situé à l'intérieur d'un grain.

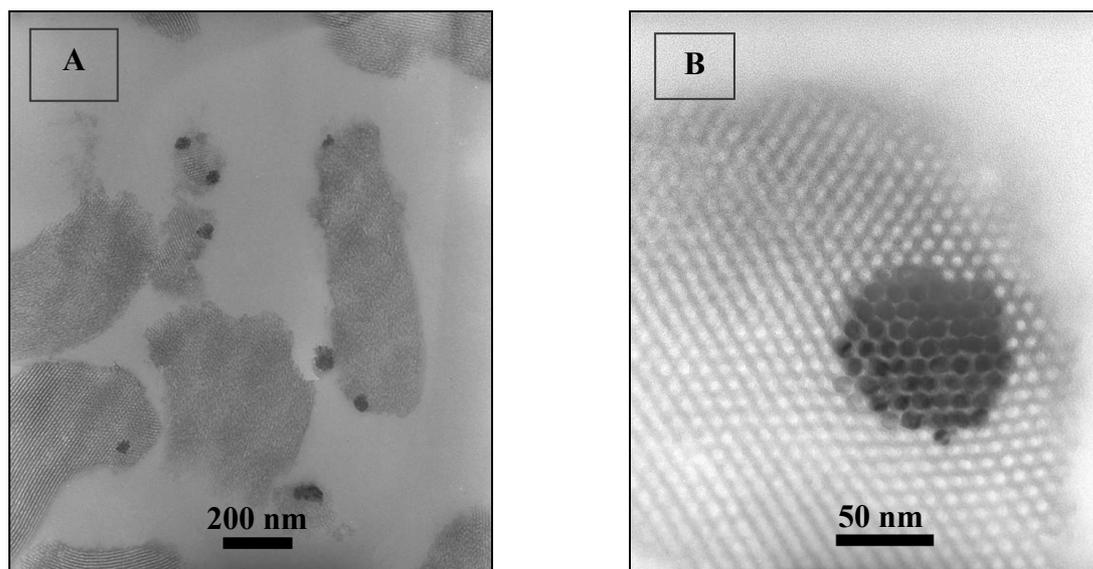


Figure III-48 : Cliché de microscopie électronique du solide SBA₁₀₀/C₅-IsC, (A) vue d'ensemble et (B) zoom sur un agglomérat.

4.5.5 Observation du composite SBA₁₀₀/E₅-IsC

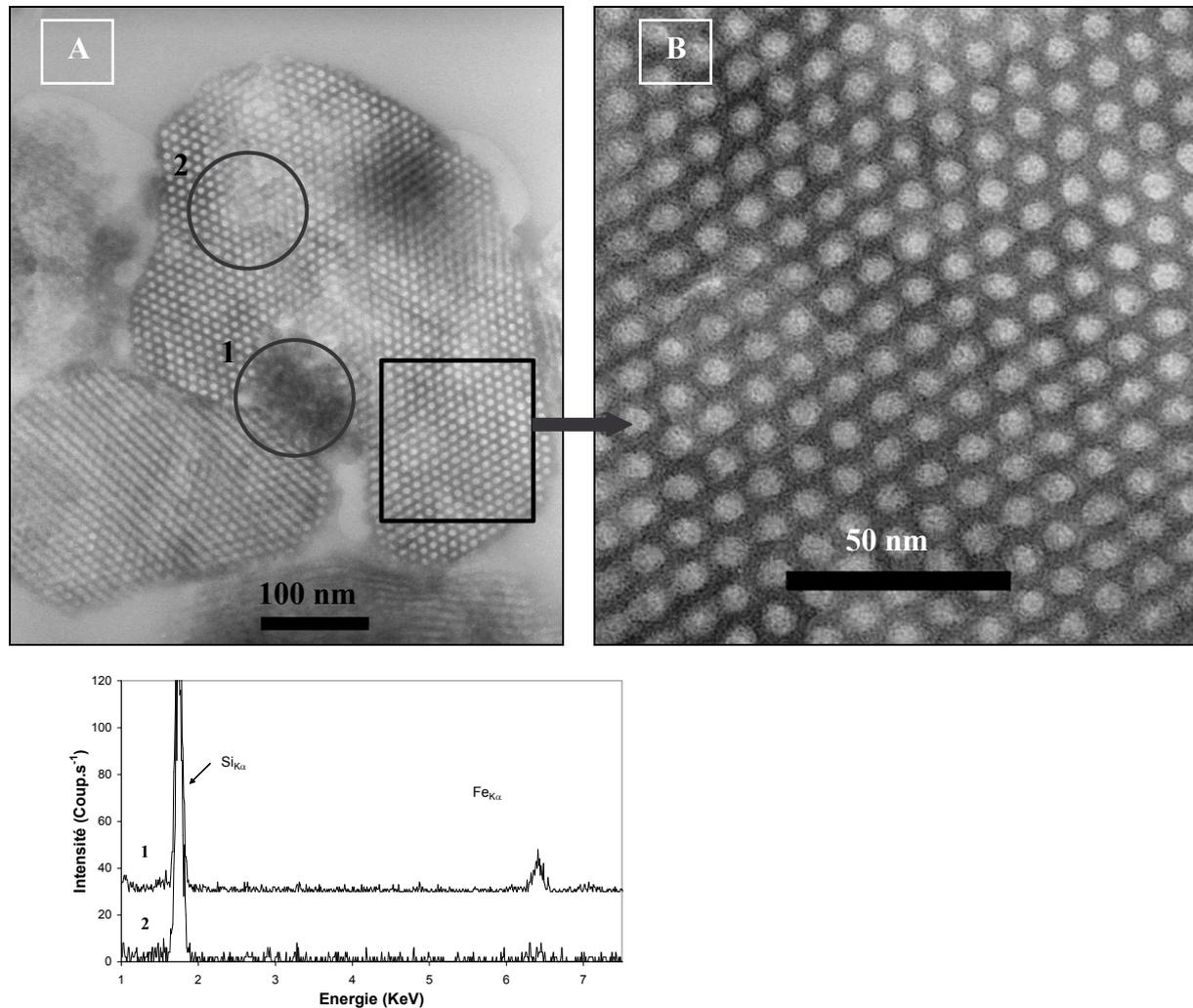


Figure III-49 : Clichés de microscopie électronique à transmission du composite SBA₁₀₀/E₅-IsC, A) Coupe transversale et B) Agrandissement d'une zone sélectionnée et analyse EDX des zones correspondantes.

Les analyses EDX de la Figure III-49 suggèrent que le fer semble ne pas être réparti de manière homogène. Dans ce cas précis, la zone sombre correspond très probablement à une superposition de plusieurs couches. Cette hypothèse est confortée par les clichés de la Figure III-50, montrant une répartition quasi homogène lorsque le feuillet analysé est d'épaisseur constante.

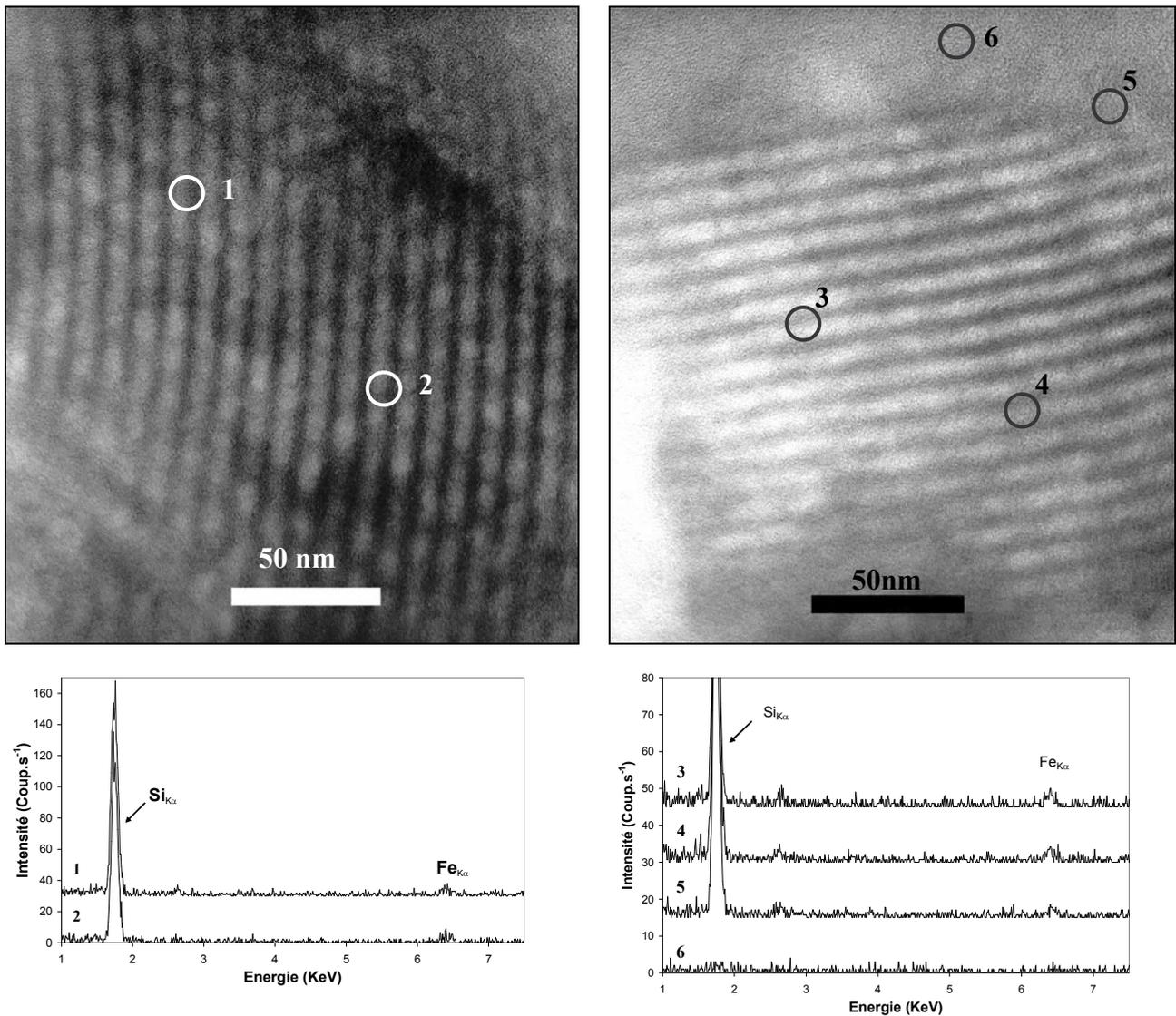


Figure III-50 : Clichés de microscopie électronique à transmission de deux grains du composite SBA₁₀₀/E₅-IsC et spectres EDX correspondants.

En comparant les analyses EDX effectuées dans le grain (EDX 1 à 5) et à l'extérieur d'un grain (EDX 6 Figure III-50), on confirme que le fer supporté sur silice est toujours réparti de manière relativement homogène mais qu'il est absent sur la surface externe.

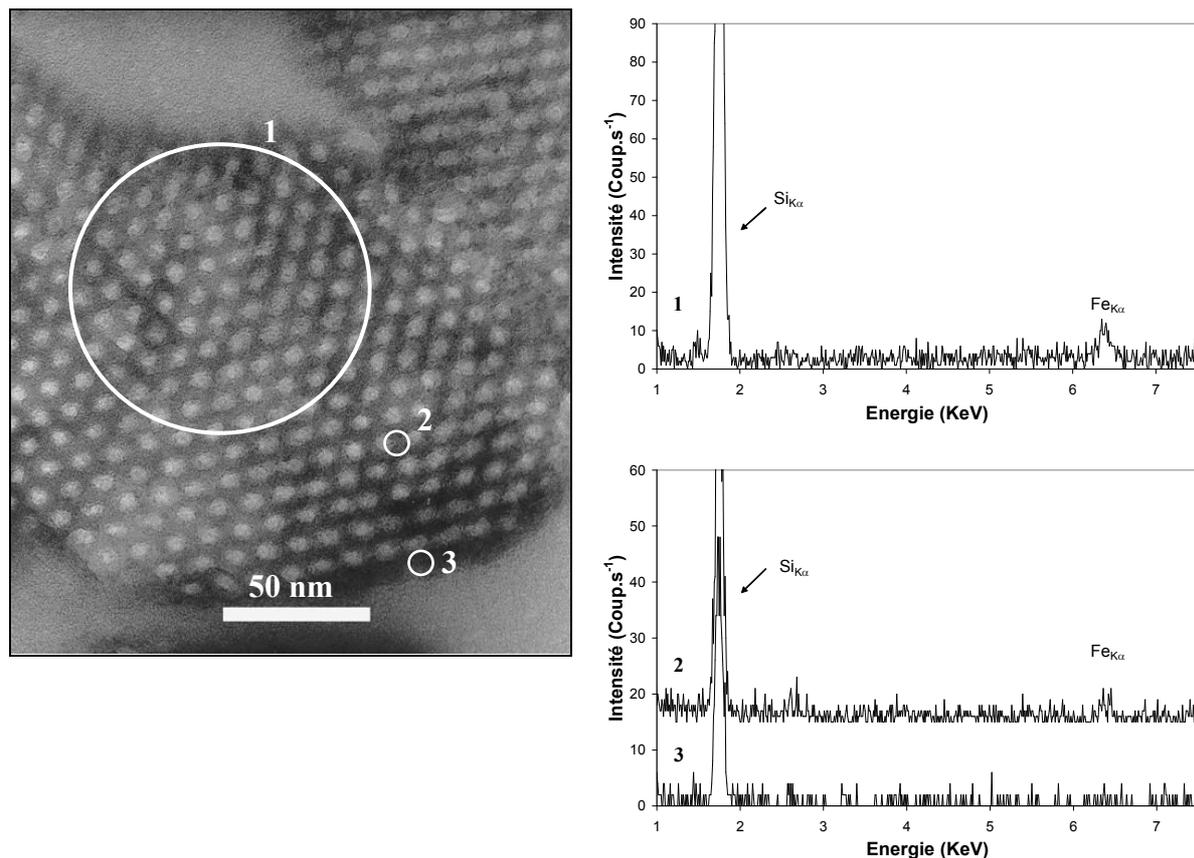


Figure III-51 : Cliché de microscopie électronique à transmission du composite SBA₁₀₀/E₅-IsC et analyses EDX correspondantes.

Le contraste important autour du grain n'est pas ici représentatif d'une forte teneur en fer. Le fer absent du contour granulaire (EDX 3, Figure III-51) est par contre bien présent à l'intérieur du grain sur les parois des canaux (EDX 2).

Tous ces clichés montrent clairement l'absence de particules d'oxyde sur l'échantillon SBA₁₀₀/E₅-IsC, ce qui suppose que le fer y est présent sous forme de particules d'oxyde de très faible diamètre, invisibles sur nos clichés (trop faible résolution du microscope), et tapissant l'intérieur des parois en ayant bouché au préalable les micropores. Cette répartition s'explique parfaitement par le modèle proposé dans le § 4.3.3, impliquant un pouvoir chélatant fort du précurseur, l'adsorption adéquate du précurseur dans les endroits à forte courbure ("effet de panier") et un dépôt d'oxyde fortement retenu en surface des parois des canaux, généré lors de la calcination.

Un calcul simplifié à partir des dimensions réelles du complexe Fe-EDTA et du diamètre des canaux de SBA-15 (Figure III-26) montre que le volume d'une molécule de chélate est de 1,28x1,24x0,99 nm³, tandis que sa surface maximale est de 1,59 nm². A partir de la surface interne de la SBA-15 (en moyenne 800m²/g) et de la densité de groupements silanols (5 à 7 par nm²) et du contenu final en Fe (3,8%), en supposant que le complexe Fe-EDTA adsorbé reste monomérique, on évalue que le chélate précurseur recouvre au maximum 80% de la surface interne du substrat avant destruction (la monocouche n'est pas atteinte), mais qu'une

molécule de Fe₂O₃ généré après destruction du chélate occupe une surface d'environ 2 nm² (micropores et une partie des mésopores) qui contiennent entre 10 et 14 silanols, ce qui confirme que la monocouche d'oxyde n'est certainement jamais atteinte dans le volume poreux. Il est par ailleurs difficile d'évaluer le volume réel occupé par ces particules d'oxyde car on ne connaît pas la surface réelle des micropores dans lesquels l'oxyde se dépose préférentiellement. Ces évaluations corroborent la très faible augmentation des épaisseurs des parois dans le composite calciné, observée sur les clichés MET.

Il faut néanmoins noter que dans le cas des autres chélates, et, en particulier dans le cas du complexe Fe-citrate-NH₄, le complexe imprégné est oligomérisé²¹ et son modèle d'imprégnation n'est plus aussi simple. On peut juste supposer que les oligomères vont déposer, après destruction de la carapace organique, des particules d'oxyde plus agglomérées car chaque cluster oligomère contient plusieurs atomes de Fe. Les clusters sont sans doute adsorbés en surface interne du composite d'une manière plus aléatoire, en tout cas pas nécessairement près les uns des autres. Les images MET de ces complexes confirment, en effet, que le dépôt final est moins homogène.

4.5.6 Corrélations entre les données de DRX et de microscopie électronique

Le Tableau III-8 présente une synthèse des résultats obtenus par les techniques combinées DRX et MET sur nos différents composites.

Tableau III-8 : Corrélations entre les résultats de diffraction des rayons X et de microscopie électronique à transmission

Echantillon	DRX	TEM (présence de Fe ₂ O ₃) et EDX (Homogénéité des particules)
SBA ₁₀₀ /N ₅ -IsC 121C	α-Fe ₂ O ₃	Particules d'oxyde de fer à l'intérieur des canaux (taille comparable au diamètre des pores), bouchage des pores.
SBA ₁₀₀ /G ₅ -IsC 061C	-	Particules de taille inférieure au diamètre poreux des canaux, assez bien dispersées. Pas de bouchage
SBA ₁₀₀ /Cn ₅ -IsC 115C	-	Particules quasi invisibles dans les canaux, détectées par EDX, dépôt non uniforme. Présence de quelques nano particules
SBA ₁₀₀ /E ₅ -IsC 060C	-	Particules invisibles dans les canaux, détectées par EDX

La décomposition du nitrate de Fe(III) conduit à l'oxyde **α-Fe₂O₃ (hématite)** qui est identifiable par indexation des pics de diffraction de rayons X, dans le cas du catalyseur SBA₁₀₀/N₅-IsC. L'oxyde formé lors de la calcination des chélates n'a pas pu être identifié par microdiffraction électronique à cause de la trop petite taille des particules. Cependant les études antérieures de van den Brink et al ¹⁰ ont montré que l'oxydation incomplète des

composés organiques génère des espèces carbonées réduisant partiellement les ions Fe(III) en Fe₃O₄ (magnétite) au cours de la calcination. Suite à la décomposition ultérieure de ces fragments organiques, la phase Fe₃O₄ est ensuite oxydée en **Fe₂O₃ γ (maghemite)** qui constituerait dès lors la phase active finale dans nos composites préparés par la voie des chélates.

4.5.7 Discussion et modèle de genèse des particules de Fe₂O₃ dans les différents cas

De manière générale et suivant le modèle proposé dans le § 4.3.3, les chélates permettent une meilleure dispersion des espèces fer (probablement sous forme Fe₂O₃ γ maghemite) mais aussi leur plus forte rétention dans le volume poreux du substrat silicique, suite à un bon confinement des précurseurs chélates dans les canaux, lors du séchage.

Le cas de l'imprégnation par le nitrate de fer est différent dans la mesure où l'absence d'anions chélatants conduit à une décomposition très rapide de l'hydroxy-oxyde précurseur, suivie d'une rapide agglomération des particules d'oxyde α-Fe₂O₃ (hématite), qui bouchent ponctuellement les canaux et éventuellement migrent partiellement en surface, lors de la calcination finale.

Pour les composites dont la dispersion est réussie, nos résultats sont en bon accord avec la dispersion des particules d'oxyde de Fe(III) obtenue en utilisant la "voie chélate", proposée par Van Dillen et al²². Sur les silices extrudées de faible surface spécifique, Van den Brink et al¹⁰ constatent la formation de particules dont les tailles sont données dans le Tableau III-9.

Tableau III-9 : Tailles de particules d'oxyde ferrique obtenues par Van den Brink et al¹⁷

Précurseur	Diamètre des particules (nm)		précurseur	Diamètre des particules (nm)	
	MET	DRX		MET	DRX
NH ₄ EDTA pH=5,3	5-25	23	NH ₄ Fe Citrate	2-5	5,5
NH ₄ EDTA pH=7,1	2-25	23	Fe gluconate	2-6	6,6
NH ₄ EDTA pH=8,5	2-16	16	FeCl ₃	10-200	50
NH ₄ EDTA pH=10,0	5-20	21	Fe (NO ₃) ₃	10-20	16

Une des originalités de notre travail consiste à générer des particules d'oxyde de fer de taille inférieure à celle rapportée dans la littérature^{22,10} indépendamment du chélate utilisé. En effet, la grande surface spécifique de nos supports de type SBA-15 a permis une dispersion maximale des particules d'oxyde, grâce à un bon confinement des chélates précurseurs à l'intérieur des pores à courbure favorisant une bonne interaction préliminaire avec l'anion chélate du précurseur ("effet de panier"). La décomposition thermique du chélate libèrera, lorsque le confinement est optimal (cas du complexe Fe-EDTA), des particules d'oxyde qui se déposeront en priorité dans les micropores et autres endroits à forte courbure, résultant en des particules sub-nanométriques d'oxyde de fer isolées et dispersées de façon relativement homogène sur la surface interne des canaux, ce qui est idéal pour la catalyse.

Les schémas ci-dessous (Figure III-52 et III-53) illustrent ces mécanismes.

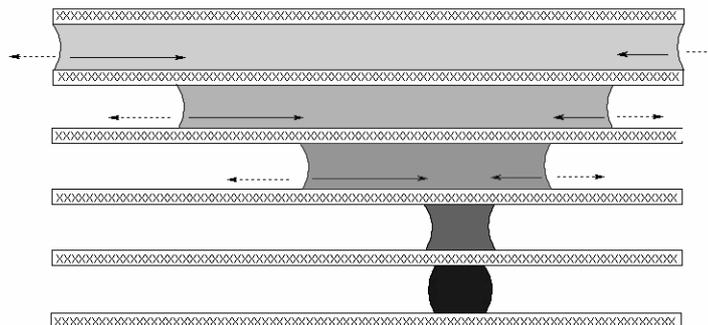


Figure III-52 : Schéma d'évaporation capillaire d'une solution de sel simple front de solvant (—>) évaporation capillaire (- - ->).

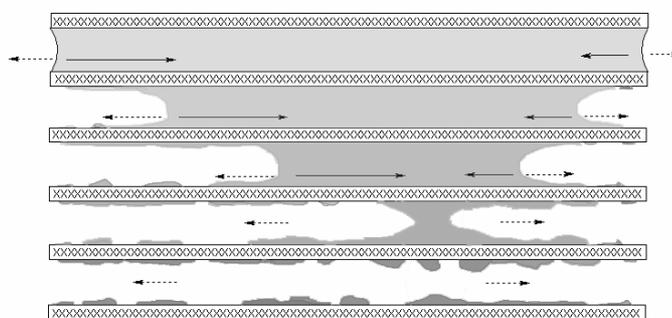


Figure III-53 : Schéma d'évaporation capillaire d'une solution de chélate front de solvant (—>) évaporation capillaire (- - ->).

Les catalyseurs préparés par la "voie chélate" sont constitués de pores ouverts (deux entrées) alors que l'utilisation des nitrates conduit à des systèmes à pores fermés. Cette remarque sera utile lors de l'interprétation des résultats catalytiques.

4.6 Réduction en température programmée

La RTP permet de détecter l'oxyde de fer formé après calcination des catalyseurs mais surtout d'avoir une idée sur sa facilité à être réduit, qui est, elle-même, indirectement reliée à la force de rétention des particules sur le support. Classiquement comme nous l'avons vu dans la partie expérimentale, l'hématite est réduite en trois étapes.

La Figure III-54 présente les profils RTP des composites préparés par imprégnation sèche. Pour ces quatre composites, le pic unique observé est associé à une consommation d'hydrogène correspondant à un taux de réduction de 33% environ du fer total contenu dans le solide (Tableau III-10). Cette consommation d'hydrogène est caractéristique de la transition du fer (III) en fer (II). Les données de littérature indiquent que lorsque l'on se trouve en

présence de la phase Fe₂O₃, deux pics sont observés, correspondant aux transitions Fe₂O₃ → Fe₃O₄ et Fe₃O₄ → FeO²³. La formation de Fe₃O₄, impliquant une réduction partielle (1/3) du fer (III) en fer (II), n'est pas observée dans notre cas.

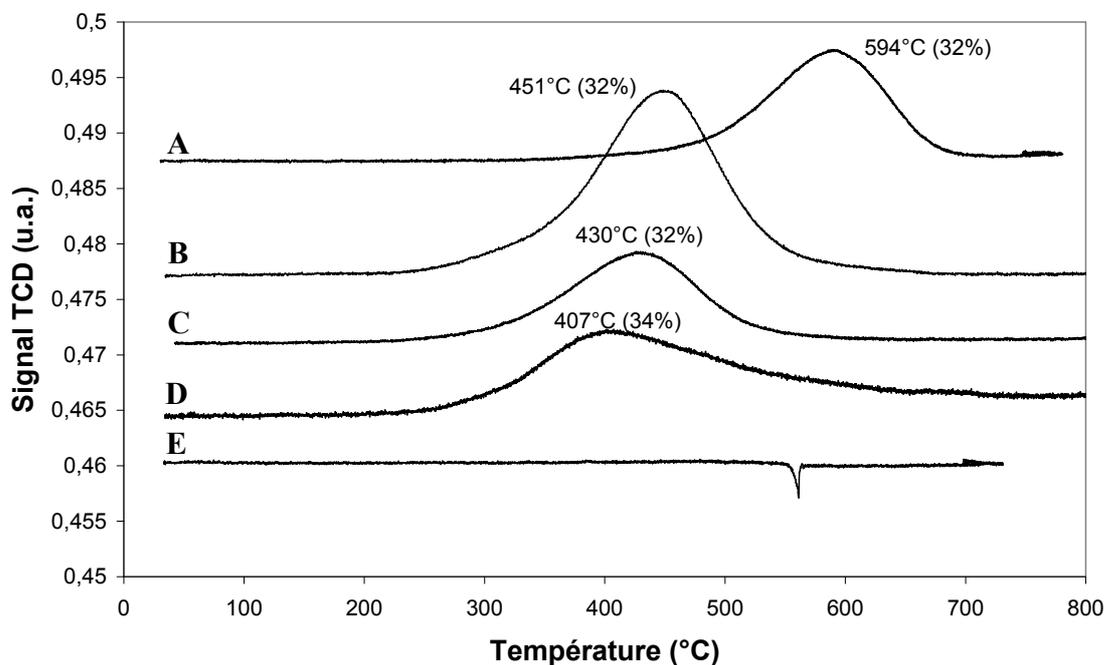


Figure III-54 : Réduction en température programmée des composites (A) SBA₁₀₀/E₅-IsC, (B) SBA₁₀₀/G₅-IsC, (C) SBA₁₀₀/Cn₅-IsC, (D) SBA₁₀₀/N₅-IsC et (E) SBA₁₀₀-C.

Tableau III-10 : Consommation d'hydrogène lors de la RTP et taux de réduction du fer.

Echantillon	Fe (mg.g ⁻¹)	Consommation d'H ₂ (ml.g ⁻¹)	Taux de réduction
SBA ₁₀₀ /E ₅ -IsC	35,9	6,93	32,2 %
SBA ₁₀₀ /G ₅ -IsC	39,6	7,51	31,6 %
SBA ₁₀₀ /Cn ₅ -IsC	38,8	7,39	31,7 %
SBA ₁₀₀ /N ₅ -IsC	38,1	7,81	34,0 %

L'absence du pic de transition Fe(II) → Fe⁰ classiquement observé avant 800°C sur l'hématite massive, indique l'absence de réduction totale du fer consécutive à sa dispersion et stabilisation sur le support silicique. Cette stabilisation est comparable à celle observée sur des catalyseurs Fe-MCM-41 obtenus par synthèse directe²⁴. Une forte interaction avec la silice peut également conduire à la formation d'un silicate de Fe(III) qui, lors de la réduction, génère des espèces silicate de fer (II)²⁵ qui ne se réduisent en Fe⁰ qu'à des températures supérieures à 850°C¹⁰. L'absence de cette réduction du fer au sein de nos solides est donc une preuve de la dispersion élevée de l'oxyde de fer Fe₂O₃ et de son contact intime avec la silice. La Figure III-55 (profil RTP d'une poudre d'hématite α Fe₂O₃ non supportée) montre

clairement que la réduction en fer métallique s'effectue en 3 étapes, avec la formation de Fe⁰ dès 800°C.

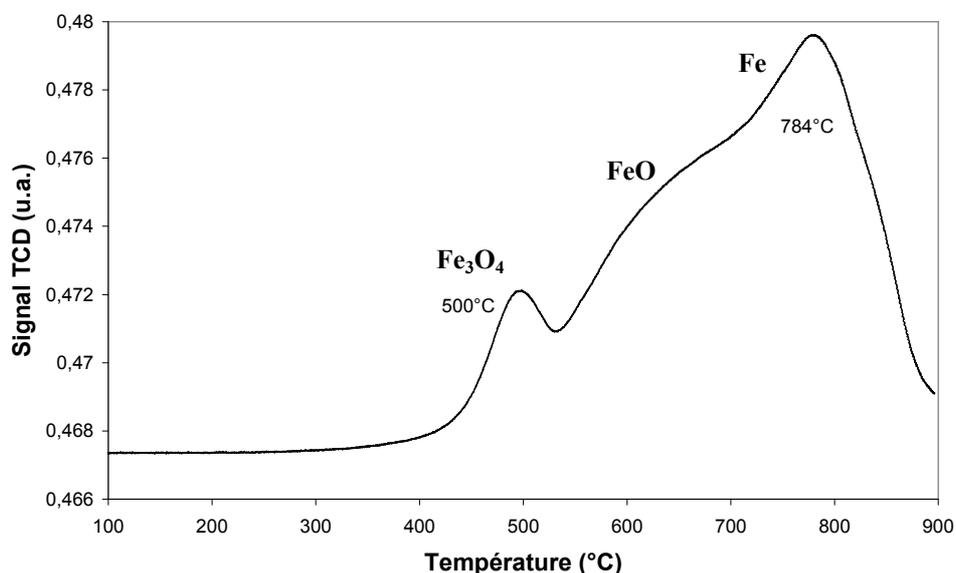


Figure III-55 : Réduction en température programmée de l'oxyde de fer massique α Fe₂O₃.

A l'exception du composite SBA₁₀₀/E₅-IsC, les solides étudiés présentent un pic large entre 400 et 450°C (Figure III-54). L'hématite (ou la maghémite) y est réduite à différentes températures en fonction, notamment, de la taille des particules et de la force de leur interaction avec le support. Les espèces fer du solide SBA₁₀₀/N₅-IsC étant dispersées sous la forme de nanoparticules d'environ 10 nm enchâssées dans les canaux, sont réduites à une température inférieure (407°C) à celle des particules plus petites générées par décomposition des anions gluconate (451°C) et citrate (430°C).

Dans le cas du solide SBA₁₀₀/E₅-IsC, la température du pic de première réduction est plus élevée (594°C) que pour les autres composites (407-451°C). Cette différence de réductibilité peut être attribuée à une rétention des particules sub-nanométriques au sein de la silice SBA-15 plus forte (notamment au niveau des micropores).

On ne peut pas non plus exclure une influence de l'ion sodium, présent dans l'anion EDTA. A la calcination, Na⁺ peut, soit se retrouver sous forme d'espèces oxydes superficiels isolés Na₂O, qui, en conditions plus humides, neutraliseront des groupes silanols avec formation de groupes terminaux de type Si-O-Na, soit éventuellement réagir avec Fe₂O₃ (également via réaction de type acide-base) pour générer des espèces de surface de type NaFeO₂, (oxyde mixte). Ce dernier, en conditions RTP, ne se réduit en NaFeO_x (avec x variant entre 2 et 1,5 selon le degré de réduction du fer) qu'à des températures plus élevées (dans notre cas, 594°C) et qui se réduit encore plus difficilement (à une température supérieure à 800°C) en métaux correspondants (Fe et Na), probablement à cause de la très grande électropositivité du sodium.

Aucune identification d'hématite ou d'une phase de type oxyde mixte n'a pu être effectuée. On peut juste observer que la couleur des composites n'est pas en défaveur d'un oxyde mixte car les composites contenant de l'oxyde ferrique sont systématiquement de couleur beige-orangée, tandis que NaFeO₂ doit être blanc (Tableau III-11).

Tableau III-11 : Couleur des composites Fe/SiO₂ imprégnés et calcinés

Sel d'imprégnation	Nitrate de fer	Na-Fe(III)-EDTA	Gluconate de Fe(II)	Citrate de Fe(III)-NH ₄
Couleur du catalyseur calciné	Orange	Blanc cassé	Orange pale	Beige

4.7 Voltampérométrie cyclique

La Figure III-56 donne l'allure des courbes voltampérométriques pour les 4 composites calcinés. Dans chaque cas, il s'agit d'évaluer la facilité de la réduction électrochimique (balayage vers les potentiels négatifs) de la phase active Fe₂O₃ (magnétite ou maghémite), puis d'apprécier le degré de réversibilité du processus d'électrode en mesurant le cas échéant les potentiels de pics de réoxydation (balayage inverse vers les potentiels positifs) des espèces réduites lors du balayage "aller". L'objectif de cette étude est de relier ces paramètres à la dispersion et/ou à la rétention de l'oxyde sur chaque support, ainsi qu'à sa texture.

En comparant les potentiels mesurés à ceux des ions Fe(III) libres (sels de Fe(III) en solution), qui se réduisent réversiblement à + 0,770 volt/ESH, on pourra évaluer qualitativement la facilité de la réduction des ions Fe(III) dans chaque composite. Elle sera d'autant plus difficile que son potentiel sera plus négatif. Une réduction difficile devrait traduire, soit une forte rétention des espèces en surface, soit une « mauvaise » accessibilité vers l'électrode des espèces électroactives : ici, les ions Fe(III) situés dans la masse de l'oxyde. En outre, une réduction même difficile (s'effectuant à un potentiel très négatif) suivie de la ré-oxydation des espèces réduites est indicative d'un processus d'électrode réversible. Finalement, la différence entre les potentiels de réduction et celui de la ré-oxydation, $\Delta E = |E_{pc} - E_{pa}|$, pourra être reliée à la rapidité d'échange électronique. En effet, pour un transfert rapide monoélectronique Fe(III)/Fe(II) en solution par exemple, $\Delta E = 70$ mV.

Signalons encore que l'oxydation anodique de tous les échantillons a été effectuée; aucun signal n'a été observé, ce qui confirme, s'il le fallait encore, qu'aucune forme réduite de Fer ne subsiste après les calcinations sous air, même dans le cas du gluconate de Fe(II).

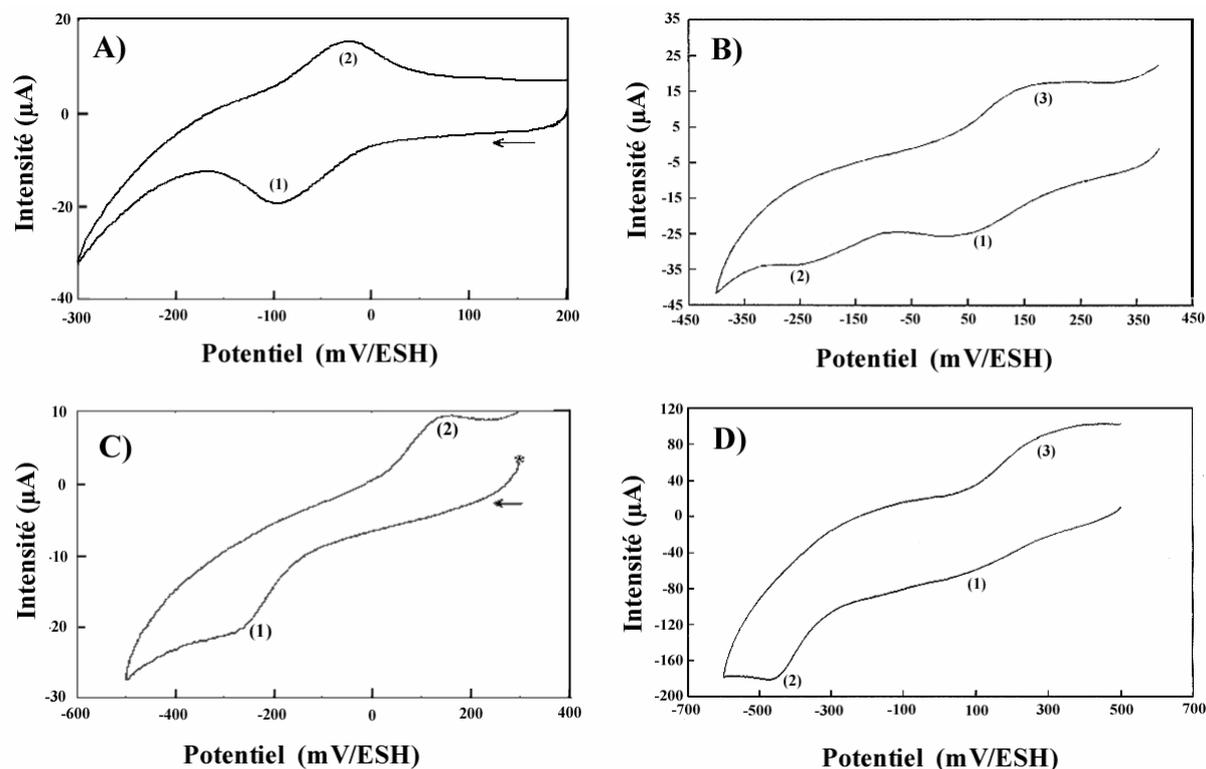


Figure III-56 : Courbe de voltampérométrie cyclique des composites (A) SBA₁₀₀/E₅-IsC, (B) SBA₁₀₀/N₅-IsC, (C) SBA₁₀₀/G₅-IsC et (D) SBA₁₀₀/Cn₅-IsC .

1) Echantillon SBA₁₀₀/E₅-IsC

Le pic de réduction à - 96 mV noté (1-A) traduit une réduction relativement facile des espèces Fe(III), certes plus difficile que Fe(III) libre, mais plus facile que dans le cas des autres chélates, ce qui, au vu du modèle proposé, pourrait sembler surprenant, puisque l'interaction de Fe₂O₃ au niveau des micropores y est supposée être très forte. Le pic RTP observé à une température très élevée confirme effectivement cette rétention forte. Le pic en balayage inverse situé à - 23 mV (2-A) porte à penser que le transfert de charge est rapide et mono électronique; $\Delta E = 73$ mV.

Cette réduction électrochimique aisée dans le cas du composite généré par décomposition du précurseur Fe-EDTA, résulte d'un échange électronique quasi instantané avec la masse de la phase puisque les particules sont sub-nanométriques. Contrairement au cas très différent de la RTP (réduction par l'hydrogène gazeux à haute température), la force de rétention des particules sur le support semble ne jouer ici qu'un rôle secondaire, bien qu'encore significatif par rapport aux ions Fe(III) libres. Compte tenu de l'ensemble des résultats obtenus, il est probable que la réduction des ions Fe(III) dans le produit de départ conduise à la formation très rapide d'une phase de type FeO, qui reste sans doute tout aussi fortement retenue, sinon plus* en surface de la silice.

* On peut imaginer une interaction FeO (caractère basique)-silice (caractère acide) accrue, par rapport à Fe₂O₃ (amphotère).

2) Echantillon SBA₁₀₀/N₅-IsC

On observe deux pics de réduction, respectivement à +70 (1-B) et - 250 mV (2-B), le premier de faible intensité, le second un peu plus intense. Une première interprétation consisterait à attribuer la réduction facile à + 70 mV (même potentiel que pour Fe(III) libre) à la formation de FeO qui se réduirait alors ultérieurement, plus difficilement, en Fe métallique. L'allure du pic de réoxydation observable à 180 mV (3-B) n'étant pas caractéristique d'un pic de redissolution nous conduit à exclure cette hypothèse car le Fe⁰ devrait d'abord passer en solution avant de se re-oxyder (en Fe(III)), ce résultat est en accord avec ceux observés avec des systèmes de type Fe(III) supporté sur silice ou sur zéolithe (ZSM-5).

Nous retiendrons alors plutôt l'hypothèse d'une première réduction rapide de Fe₂O₃ en magnétite (1/3 de Fe(III) réduit en Fe(II)), suivie d'une réduction plus difficile de la magnétite en FeO. Remarquons que cette transformation a également été observée en RTP du Fe₂O₃.α (Figure III-55), mais pas dans le cas de la RTP du composite. Il est en effet connu que la réduction d'hématite en magnétite est aisée, au point que cette étape intermédiaire passe souvent inaperçue dans les systèmes en masse. En se souvenant que la décomposition du nitrate de Fe(III) conduit à des agrégats sphériques d'hématite de 8 à 10 nm isolés et très faiblement retenus dans les pores de la SBA-15, la réduction difficile de Fe₂O₃ en FeO (en passant par le stade magnétite) s'explique par la seule difficile diffusion d'une grosse particule, même si cette dernière n'est que faiblement retenue en surface du support, vers l'électrode. Le potentiel de réduction (totale) à - 430 mV est compatible avec cette hypothèse. Soulignons de nouveau la complémentarité des méthodes RTP et de voltampérométrie, la première impliquant une réduction plus complexe du fait de la réaction chimique entre un gaz et un solide, la seconde impliquant directement un transfert électronique.

3) Echantillons SBA₁₀₀/G₅-IsC et SBA₁₀₀/Cn₅-IsC

On se souvient que nous avons proposé, pour les particules de Fe₂O₃ (sans doute maghémite) générées par la décomposition des deux chélates moins « efficaces » que l'EDTA, à savoir le citrate et le gluconate, des configurations intermédiaires entre les extrêmes Fe-EDTA (beaucoup de nanoparticules très fortement retenues) et Fe-nitrate (particules isolées de 10 nm, peu retenues). Dans ces deux cas, en effet, on observe la formation d'agglomérats d'oxyde de diamètre supérieur au nanomètre mais toujours bien dispersés et bien retenus en surface. On s'attend donc à des phénomènes diffusionnels importants causés à la fois par le volume des particules et leur interaction forte.

Le voltampérogramme du gluconate (Figure III-56-C) montre effectivement un pic de réduction relativement difficile à -280 mV (1-C) et un pic de ré-oxydation situé à +150 mV (2-C). De même, le citrate de Fe/NH₄ (Figure III-56-D) se réduit encore plus difficilement à - 450 mV (2-D) (réduction précédée d'un pic très large situé vers +100 mV (1-D) qui pourrait éventuellement correspondre à la pré formation de magnétite), la ré-oxydation correspondante ne s'effectuant que vers + 300 mV (3-D). Les grandes valeurs de ΔE (respectivement 430 et 750 mV) traduisent un échange électronique très difficile, vraisemblablement dû à la difficulté

de réduire des particules fortement ancrées sur le support et de plus en plus agglomérées, quand on passe du gluconate au citrate.

Conclusion

On constate que la voltampérométrie cyclique apporte de précieuses informations complémentaires à la RTP. Elle permet d'abord d'identifier des particules d'oxyde de fer(III) de très petite taille (sub-nanométriques) qui permettent un échange électronique rapide contrôlé par la diffusion. C'est le cas exemplatif du système généré par la décomposition du complexe Fe-EDTA, qui fait appel à un modèle de formation original, découvert et explicité au cours de ce travail. Les résultats de la réduction électrochimique suggèrent que ces particules sont fortement retenues sur leur support, ce qui garde toute son importance en catalyse.

Une rétention forte combinée à une taille de particules plus importante (cas des précurseurs gluconate et citrate/NH₄) conduit à des systèmes qui se réduisent difficilement, résultant vraisemblablement d'une diffusion lente des espèces électroactives vers l'électrode.

Finalement, des particules d'oxyde beaucoup plus massives mais ponctuellement insérées dans les canaux du substrat et en interaction relativement faible avec leur surface (cas du précurseur nitrate de Fe(III)), présentent un profil de réduction semblable (la grande taille des grains ralentit la diffusion des espèces électroactives vers l'électrode) et quasi indiscernable des deux cas précédents (à part une pré-réduction d'hématite en magnétite).

L'apport de techniques complémentaires est alors indispensable pour préciser la cause réelle du phénomène diffusionnel qui rend la réduction difficile.

4.8 Tests d'éluion dans HCl

Le test d'éluion du fer en milieu acide permet une évaluation de la force de rétention du fer sur le support. La cinétique d'éluion dépendra probablement de la taille, de la dispersion et de la force de rétention des particules d'oxyde, peut-être aussi de leur morphologie et de leur localisation dans/sur le support.

Un premier test d'éluion du composé SBA₁₀₀/H₅-Mm (mélange mécanique d'hématite et de silice SBA-15) dans HCl à pH=1,4 indique que seulement 3% du fer est élué après 4h. Ce faible taux d'éluion n'est cependant pas directement comparable à celui qu'on observe sur nos composites, étant donné l'aspect massif des particules d'hématite et leur faible dispersion dans le mélange. En effet, un test similaire, pratiqué dans les mêmes conditions, du composite SBA₉₀/G₅-IsC indique que 50% du fer est élué après 4h. Ce test, effectué à différents pH (Figure III-57), a permis d'observer une augmentation de la dissolution avec la diminution du pH. Nous avons dès lors choisi de soumettre tous les composites à l'éluion à pH = 1,4, pendant 4 heures, et de les comparer (Figure III-58).

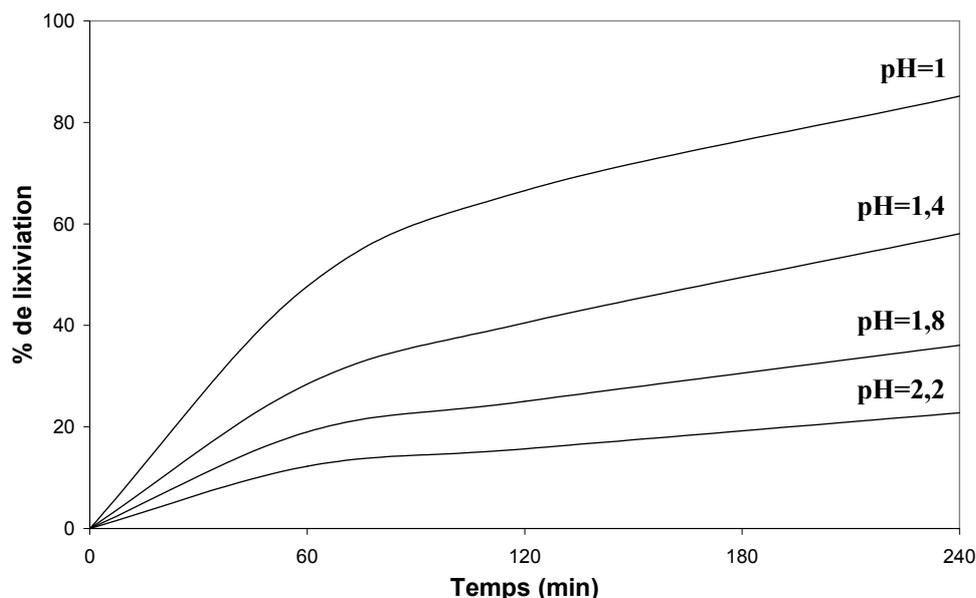


Figure III-57 : Cinétique d'élution à différents pH du catalyseur SBA₉₀/G₅-IsC.

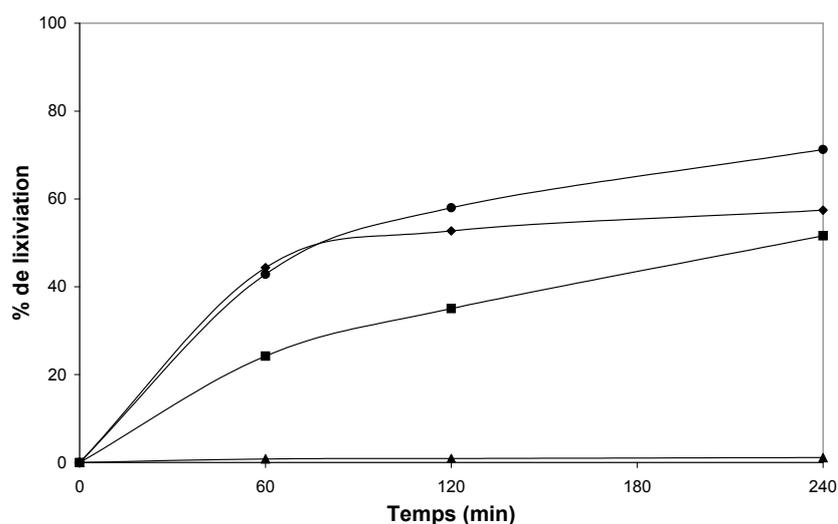


Figure III-58 : Cinétique d'élution du fer en milieu HCl (pH=1,4) des composites SBA₁₀₀/E₅-IsC (◆), SBA₁₀₀/G₅-IsC (■), SBA₁₀₀/N₅-IsC (▲) et SBA₁₀₀/Cn₅-IsC (●).

On observe que le composite SBA₁₀₀/N₅-IsC ne perd pas de phase active. Cette stabilité peut-être corrélée à la limitation diffusionnelle des liquides dans les canaux bouchés par l'oxyde de fer (phénomène de capillarité). Il est également possible que la phase Fe₂O₃ α soit plus résistante à la dissolution acide que les oxydes de Fe(III) (maghemite) générés par dégradation des précurseurs de type chélate. Enfin, la taille relativement importante (6-10 nm) des particules de Fe₂O₃ α dans le solide SBA₁₀₀/N₅-IsC peut également influencer la vitesse de dissolution, sans doute plus importante dans le cas des particules nanométriques ou sub-nanométriques présentes dans les 3 autres composites.

On observe que dans ces derniers cas, la vitesse d'élution dépend directement de la dispersion du fer dans le solide. Ainsi les solides SBA₁₀₀/E₅-IsC et SBA₁₀₀/Cn₅-IsC, dans

lesquels les particules d'oxyde sont plus petites et mieux dispersées, sont éluées plus rapidement pendant les 60 premières minutes que dans le cas du composites SBA₁₀₀/G₅-IsC, pour lequel les particules sont moins bien dispersées. Cette tendance est en excellent accord avec les observations précédentes.

5 Tests catalytiques en présence des composites Fe/SiO₂

Deux tests catalytiques sont présentés dans la suite de notre étude. L'utilisation de nos composites pour l'oxydation du phénol en milieu aqueux présente un intérêt direct en catalyse de dépollution. L'étude de cette réaction modèle permet d'appréhender et de discuter de l'efficacité de tels solides dans le cas de réactions d'oxydation en général, en phase liquide. La première limitation de la réaction catalytique d'oxydation est, comme nous l'avons décrit dans le chapitre I, l'élution de la phase active dans le milieu réactionnel.

Dans une seconde étape, nous nous sommes intéressés à une réaction en phase gazeuse, à savoir la décomposition thermo-catalysée du protoxyde d'azote N₂O sec. Dans ce cas, l'absence de toute élution permet de n'étudier que la réactivité du catalyseur. Même si nos essais sont effectués dans des conditions éloignées de la réalité (les effluents industriels contenant souvent des traces d'eau, d'oxydes d'azote et d'oxydes de soufre influençant notablement le cours de la réaction et la stabilité des catalyseurs, voir chapitre I), cette réaction modèle devrait nous permettre de proposer quelques corrélations entre l'activité catalytique des espèces fer et leurs caractéristiques structurales et/ou texturales dans les composites.

Cette réaction catalytique constitue finalement une technique de caractérisation "en situation" des espèces fer générées au cours de nos synthèses.

5.1 Test catalytique d'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène

L'activité de quelques catalyseurs préparés et caractérisés au cours de ce travail est évaluée pour l'oxydation du phénol en milieu aqueux par le peroxyde d'hydrogène dans les conditions précédemment décrites dans la partie expérimentale : 25°C ; rapport molaire oxydant/carbone (phénol) = 1,14 ; [phénol] = 5.10⁻⁴ M, réacteur "semi-batch".

5.1.1 Oxydation du phénol en présence des composites Fe/MCM-41

Les résultats catalytiques des catalyseurs à base de fer supporté sur MCM-41 sont présentés sur la Figure III-59.

Bien que totale dans les deux cas après 2 h de réaction, la conversion du phénol est plus rapide pour le catalyseur MCM/G₅-IC que pour le catalyseur préparé en présence de Fe-EDTA.

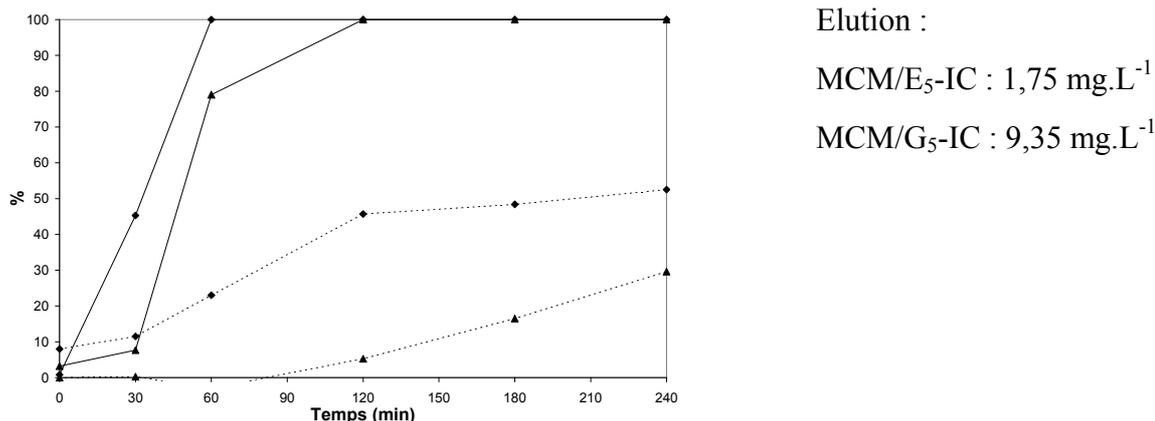


Figure III-59 : Conversion du phénol (traits pleins) et abattement de COT (traits pointillés) pour les catalyseurs MCM/E₅-IC (▲) et MCM/G₅-IC (◆).

De même l'abattement de COT est plus important pour le solide MCM/G₅-IC (52%) que pour l'échantillon MCM/E₅-IC (30%). Ces deux catalyseurs synthétisés selon un même protocole d'imprégnation (voie humide) contiennent un même pourcentage massique de fer. Cependant les concentrations en fer dans le milieu réactionnel après 4 h de réaction sont très différentes. Le catalyseur MCM/G₅-IC lixivie 5 fois plus que le solide MCM/E₅-IC.

L'apparente plus grande activité du catalyseur MCM/G₅-IC peut donc être directement liée à la forte élution de ses espèces fer dans le milieu réactionnel, impliquant alors un régime de catalyse homogène ou mixte.

Nous retiendrons que le chélate Fe-EDTA semble conduire à la formation d'un oxyde plus efficacement retenu sur la structure silicique que le gluconate de fer.

5.1.2 Oxydation du phénol en présence de solides préparés par synthèse directe

Si la conversion du phénol est significative, l'abattement de COT reste modeste (Figure III-60) et on peut constater que l'activité catalytique implique probablement, en grande partie, les ions Fe³⁺ en phase homogène, résultant de l'élution du fer en cours de réaction.

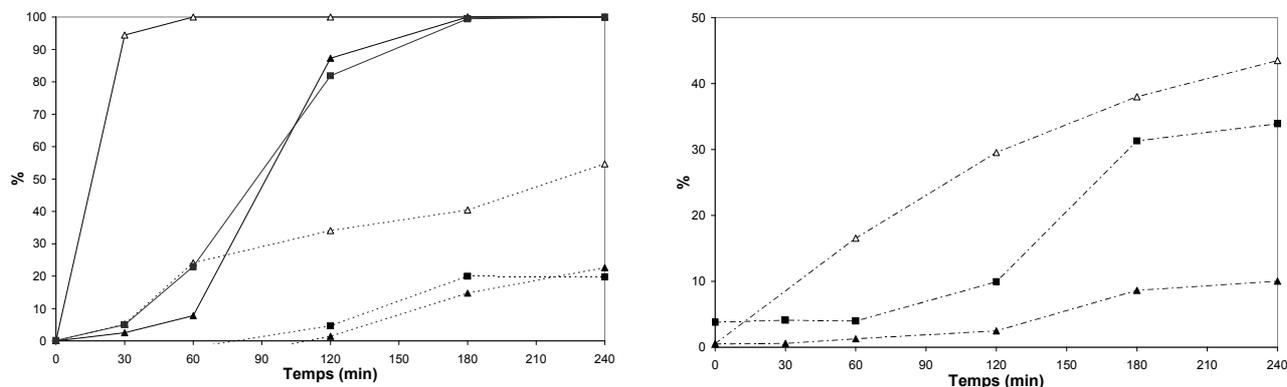


Figure III-60 : Conversion du phénol (—), abattement de COT (· · · · ·) et taux d'élution du fer (-----, 2^{ème} graphique) pour les catalyseurs SBA₁₀₀/X-Sd_{2,3}C (▲), SBA₁₀₀/X-Sd_{1,8}C (■) et SBA₁₀₀/X-Sd₈C (Δ).

5.1.3 Oxydation du phénol en présence des catalyseurs Fe/SBA-15

Les catalyseurs SBA₁₀₀/E₅-IsC et SBA₁₀₀/Cn₅-IsC convertissent le phénol plus rapidement (plus de 90 % en moins de 30 minutes) que le solide SBA₁₀₀/G₅-IsC. Les abattements de COT pour ces trois catalyseurs sont cependant comparables après 4 heures de réaction. Le catalyseur SBA₁₀₀/N₅-IsC est très peu actif, atteignant à peine 10 % de conversion du phénol après 4 heures de réaction. Son abattement de COT est, par conséquent, lui aussi très faible.

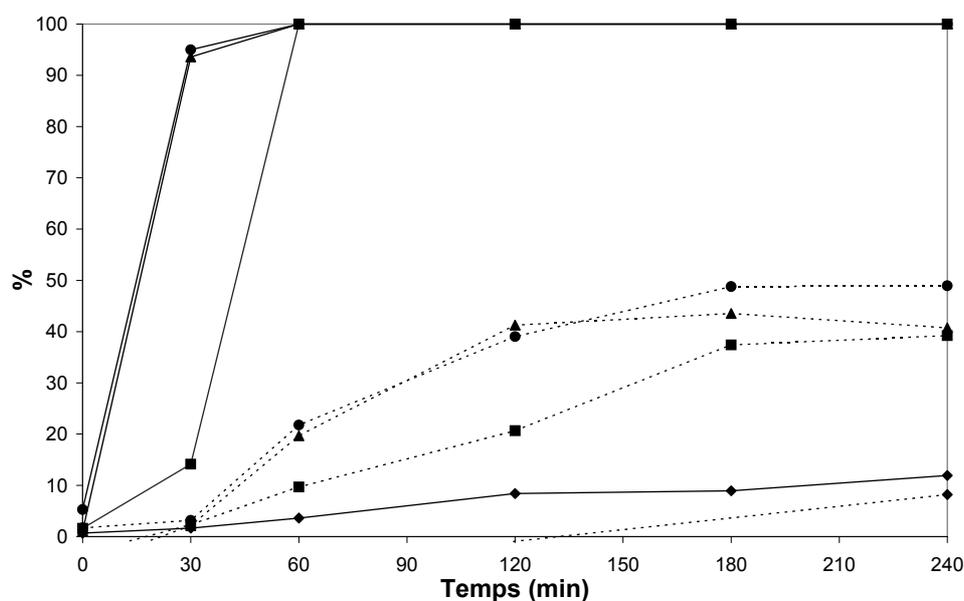


Figure III-61 : Conversion du phénol (—) et abattement de COT (·····) pour les catalyseurs SBA₁₀₀/E₅-IsC (▲), SBA₁₀₀/G₅-IsC (■), SBA₁₀₀/N₅-IsC (◆) et SBA₁₀₀/Cn₅-IsC (●).

A ce stade, dans l'hypothèse d'une catalyse hétérogène, il serait aisé d'expliquer ces résultats sur la base de caractéristiques structurales et texturales des catalyseurs, sachant que les particules d'oxydes de fer les plus actives devraient être très petites et très dispersées. C'est effectivement le cas des précurseurs à base d'EDTA et de citrate.

Les pourcentages d'éluion en fonction du temps sont présentés dans la Figure III-62. On observe une forte éluion (plus de 5% du fer initial est rapidement élué) pour les catalyseurs synthétisés à partir des chélates. Seul le catalyseur synthétisé à partir d'un précurseur nitrate n'éluie pas, ce qui s'explique par la présence de grosses particules d'oxyde bloquées à l'intérieur des canaux tubulaires et donc peu « mobiles ».

L'activité du catalyseur semble proportionnelle à la vitesse d'éluion du fer. La présence de fer dans le milieu réactionnel conduit donc à exclure des conditions de catalyse totalement hétérogènes, sauf pour la première étape de conversion du phénol en les premiers intermédiaires réactionnels. Par contre, ceux-ci seraient ensuite oxydés à la fois par un processus hétérogène et homogène, puisque la quantité de fer solubilisé augmente avec le temps de réaction.

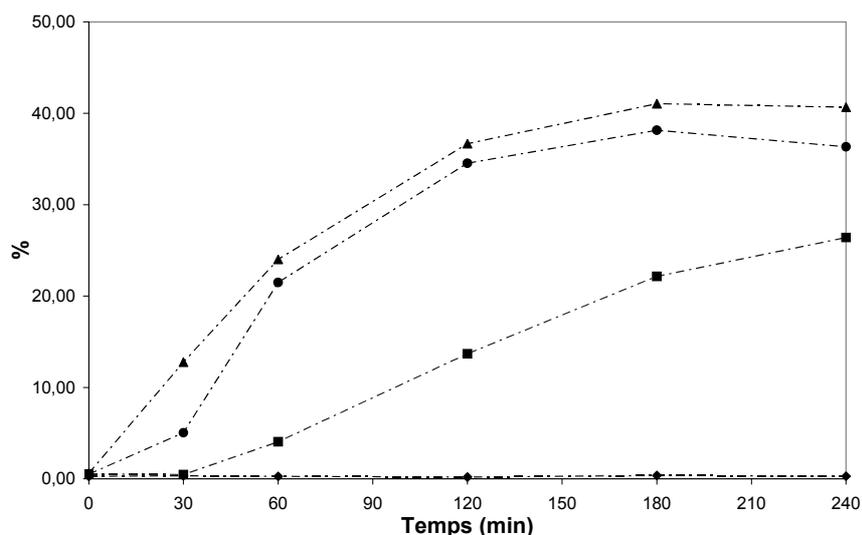


Figure III-62 : Pourcentage d'élué pour les catalyseurs SBA₁₀₀/E₅-IsC (▲), SBA₁₀₀/G₅-IsC (■), SBA₁₀₀/N₅-IsC (◆) et SBA₁₀₀/Cn₅-IsC (●).

L'élué du fer peut être relativement bien corrélée à la dispersion de l'oxyde sur le support. La microscopie électronique a permis de classer cette dispersion dans l'ordre suivant :

$$\text{SBA}_{100}/\text{E}_5\text{-IsC} > \text{SBA}_{100}/\text{Cn}_5\text{-IsC} > \text{SBA}_{100}/\text{G}_5\text{-IsC} > \text{SBA}_{100}/\text{N}_5\text{-IsC}$$

Le Tableau III-12 indique que plus le fer est dispersé, plus le taux d'élué est élevé. Ce résultat est intuitivement justifié puisque une meilleure dispersion implique une surface plus importante de l'espèce active, et ainsi une exposition plus importante du fer à l'élué par les sous produits d'oxydation du phénol (essentiellement complexation du fer par le catéchol et ses dérivés).

Tableau III-12 : Concentration en fer dans le milieu catalytique et % de fer élué.

Catalyseur	SBA ₁₀₀ /E ₅ -IsC	SBA ₁₀₀ /Cn ₅ -IsC	SBA ₁₀₀ /G ₅ -IsC	SBA ₁₀₀ /N ₅ -IsC
Fer élué (mg.L ⁻¹)	14,6	14,1	10,5	0,12
% de lixiviation	40%	36%	26%	0,3%

Le catalyseur SBA₁₀₀/N₅-IsC montre cependant une activité et une élué du fer exceptionnellement faibles, ce qui s'explique à la fois par la taille des particules de la phase active et leur position « coincée » à l'intérieur de canaux. En effet, les pores bouchés par les particules ne permettent pas une diffusion aussi efficace des fluides que dans le cas d'une porosité à double ouverture. La vitesse de diffusion étant réduite, l'activité du catalyseur en est d'autant diminuée. Enfin, on ne peut pas exclure une différence de stabilité à l'élué de la phase hématite et de la phase maghémite, ce qui pourrait aussi expliquer la grande stabilité du catalyseur SBA₁₀₀/N₅-IsC.

La comparaison des résultats catalytiques, (notamment l'élué du fer) de nos solides frais ou préalablement élués, ainsi que la ré-utilisation d'un catalyseur pour plusieurs cycles

catalytiques permettrait peut-être de mettre mieux en évidence une différence de rétention du fer.

5.1.4 Activité des catalyseurs après élution forcée

Dans la Figure III-63 sont représentés la conversion du phénol, l'abattement de COT et le taux d'élution des quatre composites ayant préalablement subi une élution forcée en milieu acide à pH=1,4 (Figure III-58). La quantité de fer présent dans les catalyseurs avant ce test est déduite des résultats observés lors de l'élution préalable.

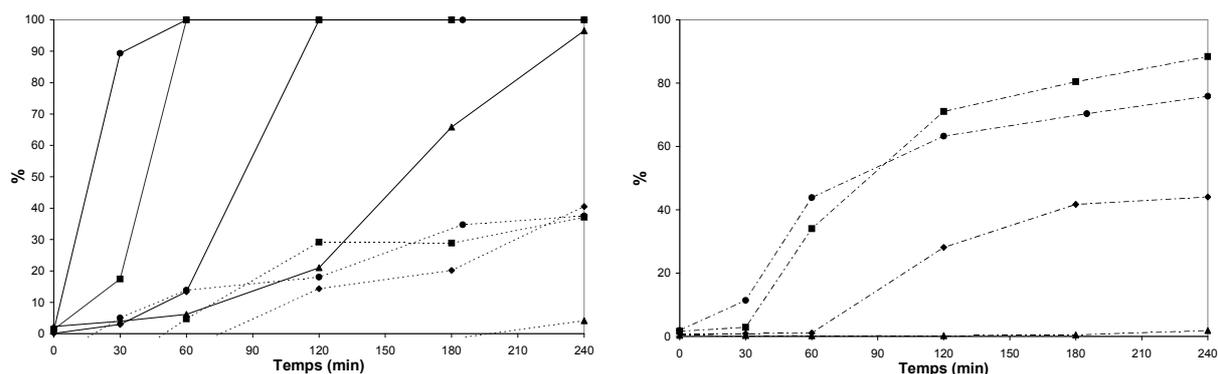


Figure III-63 : Conversion du phénol (—), abattement de COT (.....) et taux d'élution (- - - -) pour les composites SBA₁₀₀/E₅-IsC (◆), SBA₁₀₀/G₅-IsC (■), SBA₁₀₀/N₅-IsC (▲) et SBA₁₀₀/Cn₅-IsC (●), testés après élution à pH=1,4 pendant 4h.

La conversion du phénol est réduite pour les composites SBA₁₀₀/E₅-IsC et SBA₁₀₀/G₅-IsC, alors qu'elle n'est pas modifiée pour SBA₁₀₀/Cn₅-IsC. Ce résultat est difficilement explicable en absence de caractérisation texturale d'oxyde résiduel. Dans le cas du solide SBA₁₀₀/N₅-IsC, le phénol est même mieux converti (conversion presque totale après 4h) qu'avant élution où son activité était nulle, ce qui suggère un décapage progressif des grosses particules d'oxyde qui réduirait leur taille et favoriserait leur élution.

Il n'y a par contre pas d'évolution significative du pourcentage d'abattement de COT. Le taux d'élution diminue dans la plupart des cas mais reste important (Tableau III-13).

Tableau III-13 : Résultats catalytiques de l'oxydation du phénol par H₂O₂ en présence des 4 composites (test 1) et ayant préalablement subi une élution forcée en milieu acide (test 2).

Echantillon	SBA ₁₀₀ /E ₅ -IsC	SBA ₁₀₀ /G ₅ -IsC	SBA ₁₀₀ /N ₅ -IsC	SBA ₁₀₀ /Cn ₅ -IsC
% conversion à 1h (test 1)	100	100	4	100
% abattement COT (test 1)	41	39	8	49
% d'élution (test 1)	40	26	0,3	36
masse de fer élué	(1,5 mg)	(1,0 mg)	(0,01 mg)	(1,4 mg)
% conversion à 1h (test 2)	13	100	6	100
% abattement COT (test 2)	41	37	4	38
% d'élution (test 2)	44	88	1,8	73
masse de fer élué	(0,5mg)	(0,6mg)	(0,07mg)	(0,7mg)

5.2 Stabilité des composites au cours de tests catalytiques successifs

La Figure III-64 représente l'évolution de la conversion du phénol, de l'abattement de COT et du taux d'élution du composite SBA₉₀/G₅-IsC au cours de trois cycles catalytiques successifs. Entre chaque cycle, le solide est filtré et lavé jusqu'à obtenir un filtrat exempt de carbone (mesure COT) et séché 12h à 60°C.

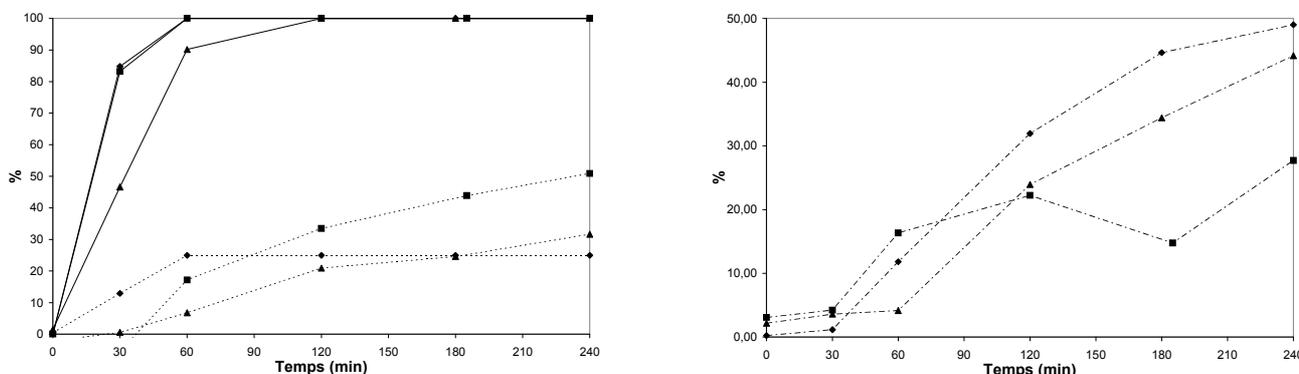


Figure III-64 : Evolution de la conversion du phénol (—), de l'abattement de COT (.....) et de l'élution du fer (- - - - -) pour le composite SBA₉₀/G₅-IsC, au cours de 3 cycles catalytiques, (◆) 1^{er} utilisation, (■) 2nd utilisation et (▲) 3^{ème} utilisation.

Equivalente au cours du premier et second cycle, la conversion du phénol diminue lors du troisième cycle, de même que l'abattement de COT qui, après quatre heures de réaction, passe de 50% à 25% environ après les deuxième et troisième cycles.

Malgré une élution moins rapide du fer, celle-ci n'est pas significativement réduite, et reste supérieure à 27%.

Cette élution quasi constante, permet d'écarter l'hypothèse d'une diversité de sites retenant les particules d'oxyde avec des forces différentes. La quantité de fer élué dépend simplement des concentrations en agent complexant (hydroquinone, catéchol, acide oxalique...) du milieu réactionnel.

5.3 Etude de la résistance à l'élution du fer lors de la catalyse d'oxydation du phénol

Lors des tests catalytiques, une forte élution des espèces fer est observée. Pour en rechercher les causes, nous avons testé l'élution de plusieurs composites dans différentes conditions. Un test catalytique après élution forcée des catalyseurs est effectué afin d'évaluer la réactivité des espèces fer les mieux retenues.

Recherche des paramètres d'élution :

Tableau III-14 : Taux d'élution du fer sous diverses conditions

	Test catalytique	[H ₂ O ₂] catalyse	Excès de phénol	HCl à pH=3,7	Excès de catéchol dans l'eau
pH	3,7	7	7	3,7	7
SBA ₁₀₀ /E ₂ -IsC 039C	49 %	1,3 %	1,2 %	-	-
SBA ₁₀₀ /G ₅ -IsC 060C	45,2 %	1,1 %	0,9 %	-	-
SBA ₉₀ /G ₅ -IsC	49%	-	-	Pas d'élution	3,6%

Les conditions de tests d'élution de plusieurs catalyseurs préparés par imprégnation sèche sont présentées dans le Tableau III-14. Ces résultats indiquent que l'élution n'est pas causée par la régulation du pH à 3,7. Le catéchol seul à pH=7 n'est pas non plus en cause dans le phénomène malgré son pouvoir complexant élevé vis-à-vis du fer (Figure III-65).

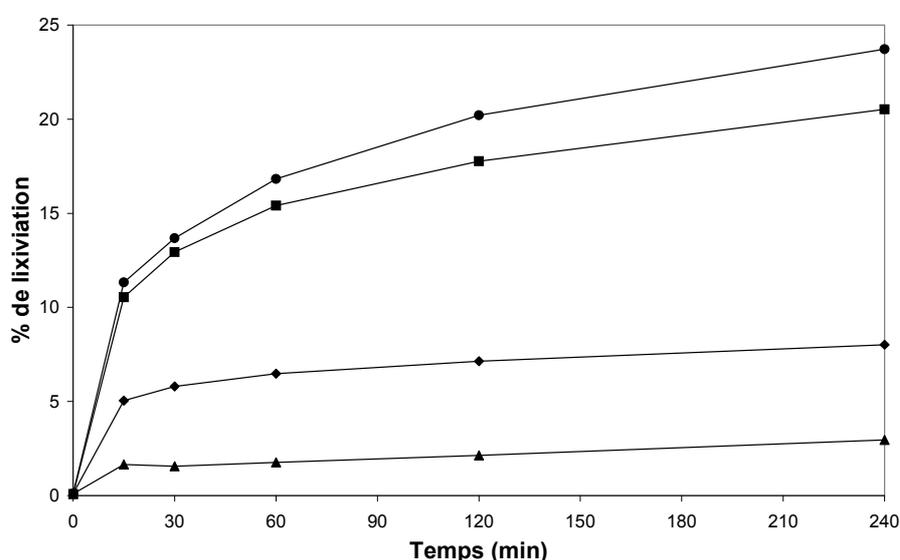


Figure III-65 : Test d'élution à pH 3,7 en présence de catéchol, des composites SBA₁₀₀/E₅-IsC (◆), SBA₁₀₀/G₅-IsC (■), SBA₁₀₀/N₅-IsC (▲), et SBA₁₀₀/Cn₅-IsC (●)

Pour ce test d'élution dans le catéchol, 50 mg de catalyseur sont placés dans 50 ml d'une solution de catéchol à 5.10⁻⁴ M (conditions catalytiques) préalablement acidifiée à 3,7 par HNO₃, et laissée sous agitation 4h à 25°C.

Echantillon	SBA ₁₀₀ /E ₅ -IsC	SBA ₁₀₀ /G ₅ -IsC	SBA ₁₀₀ /N ₅ -IsC	SBA ₁₀₀ /Cn ₅ -IsC
Couleur du catalyseur en solution	Violet	vert	Orange	vert
Couleur du filtrat après filtration	Violet	foncé	Incolore	foncé

Une coloration violette observée pour le composite SBA₁₀₀/E₅-IsC traduit une différence dans la nature du complexe formé. La présence de ce complexe différent est peut être causée par une augmentation du pH (présence de sodium dans le catalyseur).

6 Test de décomposition de N₂O

Les espèces fer présentent une activité avérée pour la réduction sélective (SCR) des oxydes d'azote et spécifiquement pour la décomposition de l'oxyde nitreux (N₂O). Nous avons donc examiné les propriétés des composites Fe-silice (ZSM-5 et SBA-15) pour cette dernière réaction, plus facile à mettre en œuvre et moins complexe. Afin de simplifier encore cette étude de la réactivité des espèces fer, nous avons utilisé le N₂O pur, sans traces d'eau, d'oxygène, ou d'autres oxydes gazeux, souvent présents dans les effluents industriels.

Parmi les travaux publiés, Perez-Ramirez et al^{26,27,28} ont montré que le fer inséré dans la charpente silicique d'une zéolithe n'est pas directement actif. Seul le traitement à la vapeur de la zéolithe conduit à une extraction du fer de la structure et génère les espèces fer extra-réseau, actives pour la décomposition du N₂O. D'autre part, Xu et al²⁹ ont effectué un greffage préliminaire d'aluminium dans la structure d'un matériau silicique de type SBA-15, avant imprégnation par le nitrate de fer. La présence d'aluminium augmente l'activité mais les auteurs ont montré que l'acidité générée, ou les modifications texturales du support, ne sont pas en cause. L'aluminium permet simplement une meilleure dispersion du fer sur le support. Il semble de plus que la quantité de fer supportée par le catalyseur soit un paramètre moins important que sa dispersion³⁰. L'activité en décomposition d'une zeolithe Fe-MFI échangée²⁶ a été attribuée aux traces de fer (0,017% massique) qu'elle contenait.

La Figure III-66 présente les résultats obtenus pour différents composites à base de fer. On peut classer les échantillons en trois catégories, selon leur température de demi conversion :

1 - Catalyseurs actifs à basse température : il s'agit ici de la zéolithe Fe-ZSM-5, qui décompose 50% du N₂O vers 582°C, ainsi que des zéolithes classiquement utilisées pour ce type de réaction.

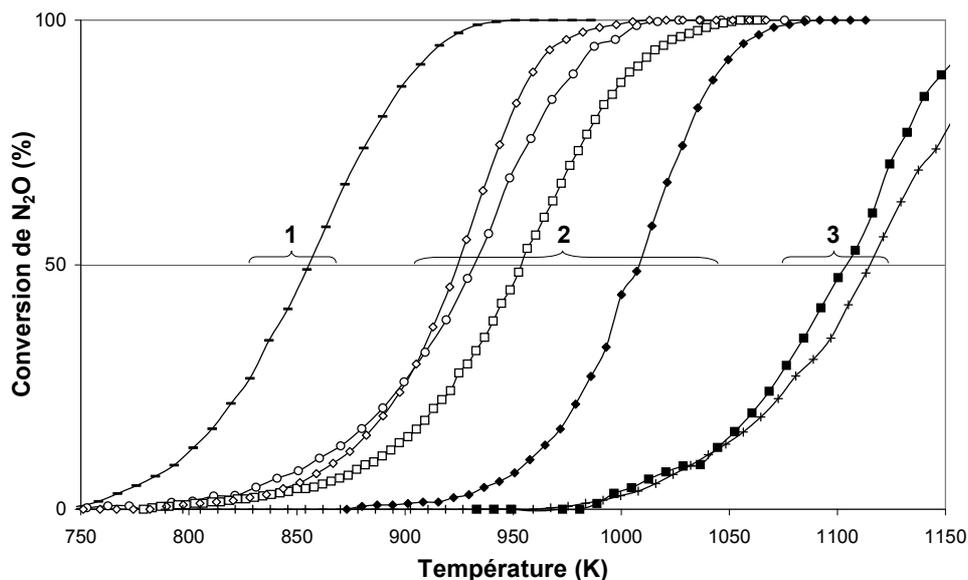


Figure III-66 : Décomposition du protoxyde d'azote par les catalyseurs SBA₁₀₀/E₅-IsC (■), SBA₁₀₀/G₅-IsC (o), SBA₁₀₀/N₅-IsC (□), SBA₁₀₀/Cn₅-IsC (◇), SBA/X-Sd₈C (◆), Fe-ZSM-5 (-) et le support SBA-15 (▲) en fonction de la température.

2 - Catalyseurs actifs à température moyenne : Il s'agit des solides mésoporeux à base de fer, qui décomposent 50% du N₂O entre 653 et 735°C. Pour cette catégorie de catalyseurs, l'activité dépend principalement de la dispersion de la phase active. Nous retrouvons ainsi le classement de dispersion du fer obtenu lors de la caractérisation des Fe-SBA-15.

La température de demi conversion supérieure pour SBA/X-Sd₈C indique une mauvaise dispersion du fer, en accord avec la discussion de sa synthèse.

3 - "Catalyseurs" actifs à haute température : Ce sont les catalyseurs dont la température de demi conversion est proche de celle du support SBA-15 (842°C), il s'agit du catalyseur SBA₁₀₀/E₅-IsC contenant du sodium et pour lequel nous avons émis l'hypothèse de la formation d'un oxyde mixte stabilisant le Fe³⁺.

Fe-ZSM-5 > SBA₁₀₀/Cn₅-IsC > SBA₁₀₀/G₅-IsC > SBA₁₀₀/N₅-IsC > SBA/X-Sd₈C > SBA₁₀₀/E₅-IsC > SBA-15
582°C 653°C 660°C 680°C 735°C 831°C 842°C

Une zéolithe industrielle modifiée au fer dont nous ne pouvons pas décrire la synthèse ici pour des raisons de confidentialité, a aussi été testée avec de très bons résultats, puisque sa température de demi conversion n'est que de 449°C.

Les résultats obtenus pour les solides de type SBA-15 au fer sont en accord avec les résultats de la bibliographie ; la décomposition de N₂O à 600°C n'est que de 5 et 10% pour les catalyseurs préparés respectivement par échange et par imprégnation par le nitrate de Fe(III). L'influence de la dispersion du fer est clairement mise en évidence.

Très récemment, pour expliquer la différence d'activité entre le fer supporté sur zéolithe et sur silice SBA-15, l'équipe de Kumar et al.³¹ a comparé l'activité d'une Fe-silicalite et d'une Fe-SBA-15 synthétisées de manière à présenter des sites actifs comparables. La faible teneur en fer incorporé, couplée à une dispersion élevée au sein des deux supports, a conduit après calcination à des sites Fe³⁺ de structure (coordination tétraédrique), ainsi qu'à une minorité de petits oligomères Fe_xO_y.

La possibilité pour les espèces fer présentes à la surface d'un support d'être réversiblement oxydées ou réduites, est l'une des propriétés essentielles pour avoir une activité catalytique significative dans la conversion de N₂O. Cette réaction peut avoir lieu sur les espèces Fe_xO_y formées dans la Fe-silicalite, assez facilement réductibles, alors que les espèces Fe³⁺ isolées ne sont pas aussi réductibles que les oligomères³². Ceci permettrait de rendre compte de nos résultats et d'expliquer la faible activité du composite obtenu par imprégnation de Fe-Na-EDTA. En effet, nous ne pouvons pas exclure la formation d'une phase mixte superficielle de type NaFeO₂ dans ce composite SBA₁₀₀/E₅-IsC.

7 Conclusion

Dans ce chapitre, diverses méthodes de préparation (imprégnation par voie humide, imprégnation par voie sèche et synthèse directe) de phases composites de type Fe/silice mésoporeuse, ont été explorées. Le but était de générer dans le volume poreux du support, des particules d'oxyde de fer dispersées et de taille contrôlée, susceptibles d'être actives en catalyse.

Dans un souci de contrôler la nature, la localisation, la taille à l'échelle nanométrique et une dispersion optimale de l'espèce active au sein de la porosité du substrat, notre choix s'est porté sur l'élaboration de composites consistant, soit à générer en une seule étape le substrat (silice mésoporeuse de type MCM-41 et SBA-15) et la phase active, soit à modifier le substrat, via un traitement post-synthèse approprié, par un précurseur contenant l'espèce active (fer).

Dans le cas de la synthèse directe, ce précurseur est un sel de Fe(III) conventionnel (chlorure). L'incorporation d'ions Fe(III) dans la charpente minérale de la silice est alors réalisée par génération simultanée du support et de la phase active durant la synthèse hydrothermale, ce qui favorise leur contact intime et permanent dès les premières étapes de la préparation du système composite.

La préparation de la silice SBA-15, qui s'effectue en milieu très acide (pH < 1), ne favorise pas l'insertion d'ions Fe(III) au sein de la mésostructure et la synthèse directe du composite n'a pu s'effectuer. Un ajustement ultérieur du pH (>2) favorisant la floculation d'espèces fer oxo (ou oxo-hydroxo), susceptibles d'être mieux retenues à la surface ou à l'intérieur des parois siliciques via une pré-condensation avec les groupements silanols, ne s'est pas révélé efficace pour incorporer quantitativement tout le fer engagé. Un pH encore plus élevé (~ 8) ajusté après la précipitation de la mésostructure et donc éventuellement plus favorable à une insertion totale, entraîne la destruction partielle de la silice préformée à pH acide, par hydrolyse basique catalysée par les anions OH⁻. Enfin, la synthèse directe en milieu basique (cas de MCM-41) ne conduit pas à une insertion des espèces actives du fait de la précipitation irréversible des hydroxy-oxydes de fer dès les premières étapes de la structuration du substrat.

La silice de type MCM-41, qui s'effectue en milieu basique (pH vers 11-11,5) ne s'est pas non plus révélée être un support approprié pour un traitement post-synthèse de type imprégnation sèche, en raison de ses parois minérales peu épaisses et donc plus sensibles à l'hydrolyse lors de l'étape d'imprégnation.

Tous ces résultats préliminaires nous ont conduit à préférer la silice hexagonale SBA-15 à parois plus épaisses, *a priori* nettement plus stable en tant que support et à privilégier la méthode de l'imprégnation sèche.

Une première originalité de cette approche a consisté en un choix judicieux de précurseurs moins conventionnels que les sels simples, à savoir des complexes impliquant les ions Fe(II) ou Fe(III) neutralisés par des anions organiques de type chélate (EDTA, citrate et gluconate). Ces derniers, via une dégradation thermique spécifique et contrôlée, sont supposés libérer la phase active sous forme d'oxyde et la déposer progressivement dans les parois internes du substrat avec un degré de dispersion optimal. L'essentiel de ce chapitre a été

consacré à l'étude détaillée de la structure et texture des composites, ainsi que de la dispersion et de l'activité catalytique de la phase active supportée.

Les résultats des analyses ATD-ATG indiquent que la décomposition des chélates insérés dans les canaux de la silice s'effectue systématiquement à plus basse température que celle des précurseurs purs. Cet effet est une conséquence directe de la grande dispersion des chélates au sein de la silice, impliquant des interactions de type hydrogène entre le ligand et les silanols de la surface interne des canaux.

Cette interaction du chélate avec les silanols superficiels entraîne l'ouverture du ligand par affaiblissement des liaisons complexantes N-Fe et O-Fe et résulte en la libération rapide des cations Fe³⁺ qui s'oxydent spontanément dans l'atmosphère oxydante en générant des particules de Fe₂O₃. Celles-ci sont ensuite immédiatement stabilisées par réaction acide-base entre deux oxydes, à savoir un substrat à caractère acide (silice) et moins acide (Fe₂O₃).

De plus, ces derniers interagissent préférentiellement avec les silanols situés à l'entrée des micropores (effet de confinement), comme le suggère la disparition d'environ 30% du volume microporeux dans le composite calciné. Le ligand, ainsi détaché de son cation, se décomposera plus rapidement et l'oxyde de fer généré lors de la calcination se localisera spécifiquement dans les parois internes à forte courbure. Cet effet de confinement, désigné par "effet de panier", se manifeste de manière plus marquée avec les ligands plus volumineux, c'est-à-dire ceux qui ont une plus grande surface externe leur permettant de mieux s'adapter à la courbure de la surface silanolisée du substrat. C'est le cas du chélate Fe(III)/Na-EDTA. Par sa géométrie en pelote, ce « panier » interagit plus aisément avec les parois courbes des canaux pour générer, après décomposition, des particules de Fe₂O₃ de très petite taille (une particule d'oxyde par molécule de chélate, ce qui résulte en une bonne dispersion). Ces particules sont relativement fortement retenues en surface des mésopores, mais situées dans des endroits à géométrie favorable (forte courbure), à savoir à l'entrée des micropores.

A l'opposé, dans le cas de l'imprégnation par le nitrate de fer, la thermolyse de l'hydroxy-oxyde précurseur entraîne la formation rapide des particules de Fe₂O₃ qui migrent pendant l'évaporation des dernières traces de solvant, pour former des agglomérats seulement limités par le diamètre des mésopores. Les clichés MET confirment effectivement que pratiquement chaque mésopore est ponctuellement obstrué par une ou deux particules d'oxyde.

Les profils de réduction en température programmée des composites Fe-SiO₂ indiquent que les particules de Fe₂O₃ ne se réduisent pas totalement, seule la transition Fe(III) → Fe(II) est observée. Cette stabilisation de FeO est logique si l'on considère son caractère nettement basique qui favorisera son ancrage sur la surface nettement plus acide du support silicique, rendant toute réduction ultérieure plus difficile. La formation d'un silicate de Fe(II) superficiel, non vérifiée à ce stade du travail, ne peut pas être exclue.

L'oxyde Fe₂O₃ est réduit en FeO à différentes températures, suivant la taille initiale des particules de Fe₂O₃. Dans le cas du solide SBA₁₀₀/N₅-IsC, les nanoparticules d'oxyde d'environ 10 nm enchâssées dans les canaux, sont réduites à une température inférieure à celle des particules plus petites générées par décomposition des anions gluconate, citrate et surtout EDTA. Dans ce dernier cas, la température du pic de première réduction, beaucoup plus élevée, traduit plutôt une forte interaction des particules de taille sub-nanométrique avec le

support. En effet, si l'interaction des particules avec le support était similaire dans les 4 composites, on aurait observé l'effet inverse, à savoir une réduction plus facile des microparticules par rapport aux gros agglomérats.

La voltampérométrie cyclique (réduction électrochimique) apporte de précieuses informations complémentaires à la RTP (réduction chimique entre un gaz et un solide). Elle permet d'abord de confirmer, dans le cas de Fe₂O₃ généré par décomposition du complexe EDTA, la présence de particules de très petite taille (sub-nanométriques) qui permettent un échange électronique rapide contrôlé par la diffusion. Le potentiel cathodique élevé traduit leur relativement forte rétention dans les mésopores du substrat, ce qui garde toute son importance en catalyse. Une rétention forte combinée à une taille de particules un peu plus grande (cas des précurseurs gluconate et citrate/NH₄) ou seulement la taille des agglomérats d'oxyde très importante (cas du précurseur nitrate) conduit également à des systèmes qui se réduisent difficilement, résultant vraisemblablement d'une diffusion lente des espèces électroactives vers l'électrode.

Au cours de ce travail, nous avons montré que les particules d'oxyde de fer sont très bien dispersées au sein du support mésoporeux silicique (SBA-15), lorsque son précurseur est un chélate (EDTA, citrate, gluconate). Néanmoins, dans le cas de l'oxydation du phénol par H₂O₂ en milieu aqueux, les espèces Fe₂O₃ (oxyde amphotère à caractère légèrement acide) ne sont pas suffisamment stabilisées par la silice (oxyde à caractère acide). On constate en effet une élution significative et continue au cours de la réaction. Cette extraction du fer est probablement causée par une complexation du fer par les produits de réaction comme le catéchol et l'acide oxalique, en milieu acide.

Par contre, cette famille de catalyseurs pourrait avantageusement être utilisée pour l'oxydation sélective de différents composés organiques, puisque l'oxydation du phénol en catéchol semble être réalisée au contact du fer dispersé au sein du support (catalyse hétérogène), plutôt qu'en présence du fer élué (catalyse homogène).

8 Références bibliographiques

- ¹ S.W. Yu Han, Y.-C. Zou, J.-W. Song, L. Zhao, Y. Di, S.-Z. Liu et F.-S. Xiao, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 486.
- ² G. Calleja, J.A. Melero, F. Martinez, R. Molina, *Water Res.*, 39 (2005) 1741.
- ³ N.-Y. He, S.-L. Bao, Q.-H. Xu, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 105 (1997) 85.
- ⁴ N. He, J. Cao, B. Bao, Q. Xu, *Mater. Lett.*, 33 (1997) 133.
- ⁵ S. Gontier, A. Tuel, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 105 (1997) 29.
- ⁶ A. Tuel, *Microp. Mesop. Mater.*, 27 (1999) 151.
- ⁷ K. Lazar, G. Calleja, J.A. Melero, F. Martinez, R. Molina, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 154 (2004) 805.
- ⁸ J.A. Melero, G. Calleja, F. Martinez, R. Molina, K. Lazar, *Microp. Mesop. Mater.*, 74 (2004) 11.
- ⁹ C. F. Baes Jr, R.E. Messmer, "The hydrolysis of Cations", Wiley, New York, (1976) 489.
- ¹⁰ P.J. van den Brink, A. Scholten, A. van Wageningen, M.D.A. Lamers, A.J. van Dillen, J.W. Geus, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 63 (1991) 527.
- ¹¹ S. Francis, L. Varshney, *Radiation Physics Chemistry*, 74 (2005) 310.
- ¹² J. Matutes-Aquino, P. Garcia-Casillas, O. Ayala-Valenzuela, S. Garcia-Garcia, *Mater. Letters*, 38 (1999) 173
- ¹³ E.G. Derouane et C.D. Chang, *Microp. Mesop. Mater.*, 35-36 (2000) 425.
- ¹⁴ D.J. Lensveld, J.G. Mesu, A.J. van Dillen et K.P. de Jong, *Microp. Mesop. Mater.*, 44 (2001) 401
- ¹⁵ E. Segal, I. Ivanova, Z. Gabelica et E.G. Derouane, *Rev. Roum. Chimie*, 38 (1993) 1127-1129
- ¹⁶ D.J. Lensveld, J.G. Mesu, A.J. van Dillen et K.P. de Jong, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 143 (2002) 647.
- ¹⁷ A. H. Janssen, C. M. Yang, Y. Wang, F. Schueth, A.J. Koster, K. P. De Jong, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 10552.
- ¹⁸ P. Van Der Voort, P.I. Ravikovitch, K.P. De Jong, M. Benjelloun, E. Van Bavel, A.H. Janssen, A.V. Neimark, B.M. Weckhysen, et E.F. Vansant, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 5873.
- ¹⁹ (a) R. Köhn, M. Fröba, *Catal. Today*, 68 (2001) 227.
(b) M. Fröba, R. Köhn, G. Bouffaud, O. Richard, G. van Tendeloo, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 2858.
- ²⁰ L. Sierra, communication personnelle.
- ²¹ (a) I. Gautier-Luneau, C. Fouquard, C. Merle, D. Luneau et J.L. Pierre, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, (2001) 2127.
(b) I. Gautier-Luneau, C. Merle, D. Phanon, C. Lebrun, F. Biaso, G. Serratrice, J.-L. Pierre, *Chem. Eur. J.*, 11 (2005) 2207.
- ²² A.J. van Dillen, R.J.A.M. Terörde, I. Dennis J. Lensveld, John W. Geus et Krijn P. de Jong, *J. Catal.*, 216 (2003) 257.
- ²³ (a) J.A.Z. Pieterse, S. Booneveld, R.W. vanden Brink, *Appl. Catal. B*, sous presse,
(b) H. Hayashi, L.Z. Chen, T. Tago, M. Kishida, K. Wakabayashi, *Appl. Catal. A*, 231 (2002) 81,
(c) D. B. Bukur, C. Sivaraj, *Appl. Catal. A*, 231 (2002) 201.
- ²⁴ Á. Szegedi, G. Pál-Borbély et K. Lázár, *React.Kinet.Catal. Lett.*, 74, 2, (2001) 277.
- ²⁵ W. J. J. van der Wal, thèse de doctorat, Université d'Utrecht, Pays-bas (1987).

- ²⁶ J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, G. Mul, J.A. Moulijn, *Catal. Commun.*, 3 (2002) 19.
- ²⁷ J. Pérez-Ramírez, G. Mul, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, A.R. Overweg, A. Doménech, *J. Catal.*, 207 (2002) 113.
- ²⁸ J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, G. Mul, X. Xu, J.A. Moulijn, *Catal. Today*, 76 (2002) 55.
- ²⁹ Xiaoding Xu, Hualong Xu, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B*, 53 (2004) 265.
- ³⁰ G. Delahay, M. Mauvezin, B. Coq, S. Kieger, *J. Catal.*, 202 (2001) 156.
- ³¹ M. Santhosh Kumar, J. Pérez-Ramírez, M.N. Debbagh, B. Smarsly, U. Bentrup, A. Brückner, *Appl. Catal. B*, 62 (2005) 244.
- ³² J. Pérez-Ramírez, M. Santhosh Kumar, A. Brückner, *J. Catal.*, 223 (2004) 13.

Chapitre 4

Résultats et discussion sur les composites Fe-Al₂O₃

Chapitre 4

IV. Résultats et discussion sur les composites Fe-Al₂O₃

1 Introduction

Cette partie porte sur l'étude des solides contenant des ions Fe(III) ou l'oxyde Fe₂O₃ supporté sur des matériaux purement aluminiques massiques ou mésoporeux décrits dans le chapitre II. L'interaction entre les espèces fer et le support silicique n'étant pas suffisante pour éviter l'éluion du fer par des agents complexants produits lors de l'oxydation catalytique du phénol, nous avons testé un support de type Al₂O₃, oxyde amphotère mais de caractère plus basique que Fe₂O₃, oxyde à caractère acide, amphotère aux très hauts pH. Le but était de favoriser une interaction de type acide-base plus marquée que dans le cas du support silicique (également acide), ce qui devrait rendre la phase active plus résistante à l'éluion et augmenter ses performances catalytiques. Cette résistance à l'éluion pourrait encore augmenter si la réaction acide-base entre la phase active et le support conduisait soit à la formation d'un oxyde mixte de type (Fe,Al)₂O₃, voire au sel de type aluminat de Fe(III), Fe[AlO₃].

Dans un premier temps, nous discuterons les propriétés de ces nouveaux composites après avoir étudié la structure (DRX) et la texture (adsorption d'azote) des supports, puis défini les propriétés structurales (DRX), morphologiques (microscopie électronique), de réductibilité chimique (RTP) et électrochimique (voltampérométrie) des phases actives impliquant les ions Fe(III). Nous essaierons finalement de corrélérer les différentes caractéristiques de ces solides à leurs performances catalytiques en oxydation de composés organiques en milieu aqueux.

2 Stratégie de synthèse des catalyseurs aluminiques au fer

2.1 Choix des supports

L'alumine γ GFS de grande surface spécifique ayant fait ses preuves en tant que support catalytique performant, nous avons choisi d'approfondir l'étude sur ce matériau, rapidement valorisable, du fait qu'il est aisément disponible dans le commerce, peu coûteux et que sa préparation, relativement aisée, s'effectue couramment à l'échelle industrielle.

Il nous a paru également intéressant de tester un second type de support aluminique présentant des caractéristiques texturales (surface, porosité) plus propices à une dispersion optimale du fer, à savoir une alumine mésoporeuse, dont la synthèse a été adaptée à celle décrite par Valange et al¹ (voir chapitre 2).

2.2 Choix des méthodes de préparation

La méthode d'imprégnation en grand volume (plus économique) et la méthode d'imprégnation sèche assurant une dispersion théoriquement plus localisée (dans la porosité du support) ont été retenues pour cette étude.

Après quelques essais de préparation en solution aqueuse, l'hydrolyse partielle de l'alumine nous a également incité à envisager l'utilisation d'un troisième protocole d'imprégnation sèche en milieu éthanolique, moins dommageable pour l'alumine.

2.3 Choix des précurseurs d'oxyde de fer

L'étude extensive des catalyseurs de type Fe(III) supporté sur silice (Chapitre 3) nous a démontré la pertinence d'utiliser des précurseurs à base de Fe(III) de type chélate. Afin de tester l'interaction entre l'alumine, support à caractère plus basique et les oxydes de fer, nous avons choisi, à titre exemplatif, comme chélate précurseur, le citrate de fer et d'ammonium qui avait conduit à une grande dispersion de l'oxyde final dans le cas des silices. Nous avons voulu éviter le chélate Fe(III)/Na-EDTA à cause d'une interférence possible des ions Na⁺. Le nitrate de fer, supposé conduire à un dépôt de Fe₂O₃ peu dispersé et mal retenu en surface, a également été utilisé pour la formulation du solide de référence.

3 Caractérisation des composites

3.1 Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle

Les analyses ATD et ATG des composites à base de fer supporté sur alumine permettent d'évaluer le degré de décomposition du citrate de fer-ammonium à 450°C, température à laquelle les catalyseurs sont habituellement calcinés.

Les catalyseurs imprégnés ayant été séchés à 120°C, les informations obtenues par les ATD-ATG des solides supportant du nitrate de fer n'ont que peu d'intérêt, vu que ce dernier semble avoir subi une dégradation préliminaire à cette température (chapitre 3).

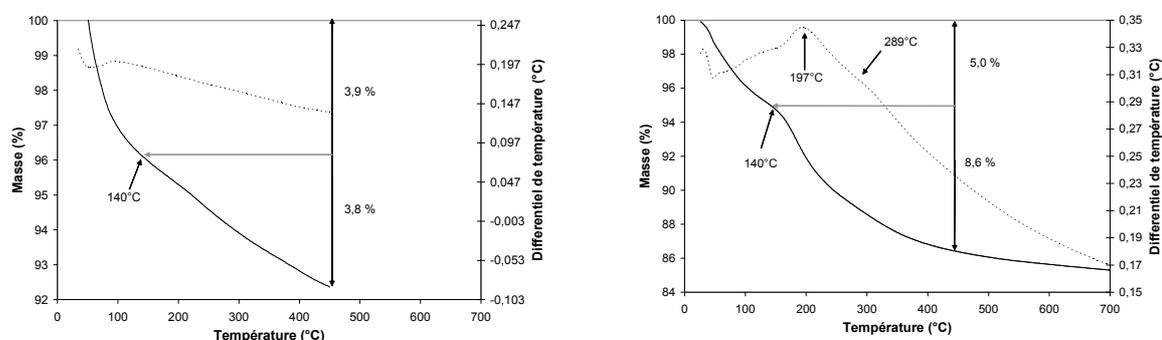


Figure IV-1 : Analyses thermogravimétrique (—) et thermodifférentielle (---) du support Al₂O₃- γ séché (gauche) et du composite γ /Cn_{2,5}-Is (gauche) imprégné et séché (droite).

Al₂O₃- γ pur commence à se déshydrater dès le début de la calcination (Figure IV-1). Une perte de masse d'environ 3,9% est observée à 140°C (température à laquelle la dégradation du complexe commence dans le composite, comme le suggère le thermogramme de droite). Entre 140 et 450°C, la seconde perte de masse très progressive enregistrée (environ 3,8%) correspond probablement à une déshydratation supplémentaire conjointe à une déshydroxylation superficielle, caractéristique de la plupart des alumines.

Dans le cas du solide imprégné (thermogramme de droite), la première perte de masse (5,0% à 140°C, endotherme vers 50°C) correspond à l'évaporation de l'eau physisorbée sur le support. Il est difficile d'évaluer le moment où la dégradation des ions ammonium et des anions citrate du chélate commence. Le point d'inflexion sur la courbe TG suggère que cette dégradation commence vers 140°C, ce qui n'est pas en contradiction avec ce qui a déjà été observé sur le chélate seul (Chapitre III, § 4.3.1.5) et sur le composite chélate/silice (Chapitre III, § 4.3.2.4). La seconde perte (8,6%, exotherme vers 200°C) correspond à l'oxydation des parties organiques du citrate et à la dégradation (oxydative) des ions ammonium. La différence de perte de masse entre 140°C et 450°C pour le composite et l'alumine seule, soit 4,8%, est attribuée à la dégradation oxydative du chélate. Les deux pics exothermiques à 200 et 295°C détectés dans le cas des composites correspondants Fe/SiO₂ (Chapitre 3) peuvent correspondre aux pics à 197 et 289°C (épaulement) que nous observons ici.

La Figure IV-2 montre le diagramme ATG-ATD du composite m/Cn_{2,5}-Is préparé en utilisant l'alumine mésoporeuse comme support.

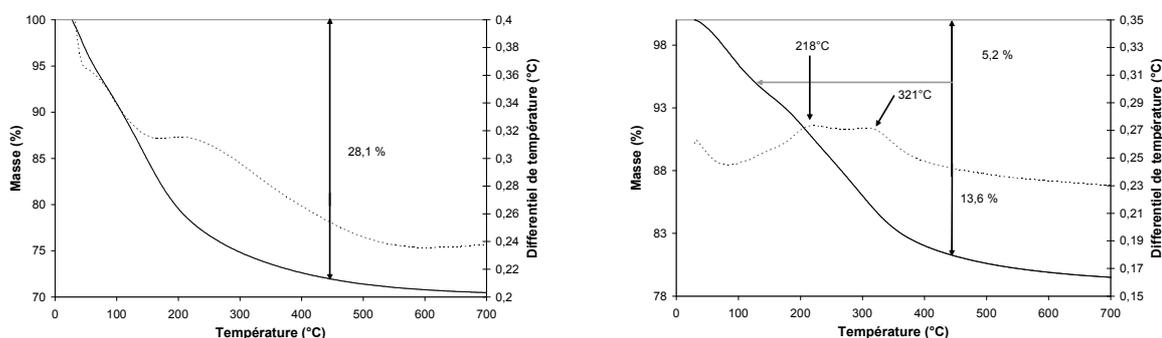


Figure IV-2 : Analyses thermogravimétrique (—) et thermodifférentielle (---) du support alumineux calciné (gauche) et du composite m/Cn_{2,5}-Is (droite).

Une perte de masse quasi continue, avec un changement de pente, est observée dans le cas de l'alumine calcinée. La perte totale importante à 450°C, 28%, s'explique par le fait que ce solide n'a pas été séché avant son analyse ATG-ATD. En effet, les alumines mésoporeuses, dès qu'elles ont été débarrassées de leurs molécules surfactantes par calcination, sont connues pour adsorber beaucoup d'eau provenant de l'air ambiant humide¹. Il est clair que ce même composé fraîchement séché aurait perdu moins d'eau s'il avait été analysé en même temps que le composite correspondant (dont le thermogramme avait été enregistré plusieurs mois avant celui du support seul). Cependant, ce qui importe ici, c'est de réaliser que cette perte est quasi continue jusque 450°C, ce qui est également valable dans le cas du composite, même si ce dernier, fraîchement séché, perd moins d'eau au total.

Comme dans le cas de l'adsorption du même chélate sur silice et sur alumine γ , deux exothermes, à 218 et 321°C caractérisent la dégradation oxydative des fragments organiques du chélate.

La température légèrement plus élevée de ces exothermes par rapport au même chélate imprégné sur alumine γ (pour rappel : 197 et 289°) pourrait suggérer une plus forte interaction du chélate avec le support mésoporeux. Par ailleurs, ces températures sont toujours un peu plus élevées par rapport au composite Fe/silice (respectivement 200 et 295°C), mais un peu moins élevées que dans le cas du chélate libre (respectivement 274 et 321°C). Ces résultats suggèrent qu'un mécanisme de type « panier » pourrait toujours gouverner la décomposition du chélate sur alumine mésoporeuse, un peu moins efficacement sur alumine γ dans laquelle la porosité, essentiellement de type textural, est moins régulière, car due à un empilement de particules. Par rapport aux composites correspondants sur silice SBA-15 qui montrent une décomposition plus rapide du complexe, ces températures un peu plus élevées traduisent probablement une interaction chélate-substrat moins efficace, soit parce que les liaisons hydrogène avec des groupements Al-OH sont moins fortes qu'avec les silanols, soit que le chélate soit moins bien stabilisé dans les alumines à cause de leur porosité moins régulière (les alumines préparées selon le protocole décrit, présentent une porosité structurale plus « de type vermiculaire »¹).

On conclut que, malgré ces différences assez minimes, les espèces Fe sont libérées à peu près dans les mêmes conditions qu'en présence de silice, sans que cela présage une stabilisation identique de ces espèces en surface. On s'attend, en effet, à cause de la différence plus marquée dans les propriétés acido-basiques des deux oxydes (ici Fe₂O₃ et Al₂O₃), à une interaction plus prononcée des deux espèces, dès que la première est libérée de son complexe.

3.2 Analyse élémentaire du fer, de l'aluminium et du carbone

Tous les catalyseurs aluminiques (γ ,m) étant préparés avec un rapport Fe/Al = 0,025, ce rapport ne sera pas indiqué dans la nomenclature dans la suite de ce chapitre. Ces composites présentent un pourcentage massique en fer inférieur (Tableau IV-1) à ce qu'il devrait être théoriquement (2,6 % massique en fer et 51 % massique en aluminium). L'hydratation difficilement contrôlable des substrats aluminiques est en partie responsable de ce résultat. Le fait que les rapports Fe/Al les plus proches des rapports théoriques soient ceux obtenus par imprégnation voie humide, indique qu'il s'agit d'une erreur expérimentale liée à la méthode de synthèse.

Tableau IV-1 : Analyse élémentaire du fer supporté sur alumine

Echantillon	Al (% mass.)	Fe (% mass.)	Fe/Al molaire
γ /Cn ^c -IsC	40,8	1,62	0,0192
γ /N ^c -IsC	44	1,46	0,0160
γ /N ^c -IC	42,8	1,95	0,0220
γ /N ^E -IsC	-	1,65	-
m/N ^c -IC	36,4	2,19	0,0292
m/Cn ^c -IsC	40,6	1,35	0,0160
m/N ^c -IsC	43,3	1,64	0,0183
m/N ^E -IsC	-	1,41	-

3.3 Analyse DRX

3.3.1 Diffraction des rayons X aux petits angles (domaine mésoporeux)

La Figure IV-3 montre le diffractogramme de rayons X de l'alumine mésoporeuse avant (trait simple) et après calcination (trait gras).

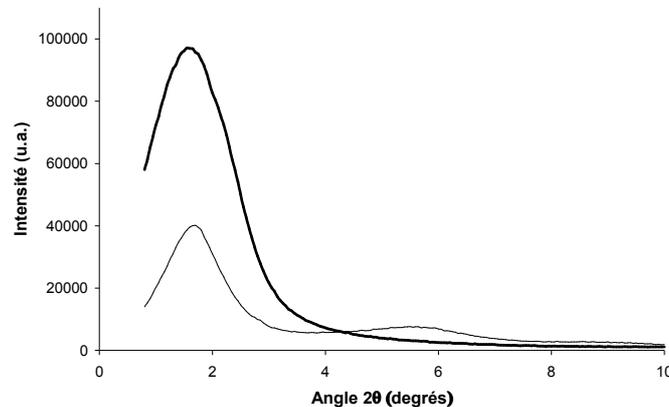


Figure IV-3 : Diffractogrammes de rayons X de l'alumine mésoporeuse précurseur (trait simple) et calcinée (trait gras).

Nous observons la présence de deux pics de diffraction pour le solide précurseur (avant calcination), confirmant ainsi l'existence d'une structure mésoporeuse. Ces raies de diffraction sont relativement larges et découlent de l'utilisation de tensioactifs neutres, qui forment des interactions faibles de type hydrogène avec la charpente d'alumine. Ce phénomène a été largement décrit en synthèse de silices mésoporeuses en présence de tensioactifs non chargés. Ces interactions faibles entre espèces organiques et parois minérales impliquent que les solides résultants sont un peu moins bien organisés que les mêmes solides qui seraient obtenus en présence de tensioactifs chargés, plus coûteux. Ces alumines mésoporeuses se sont toutefois révélées thermiquement stables, comme en témoigne la raie de diffraction observée aux bas angles (inférieure à 2 degrés 2θ).

3.3.2 Diffraction des rayons X aux grands angles (domaine des phases oxydes)

Tous les diffractogrammes présentant des raies de diffraction aux grand angles (diffraction des phases alumine ou oxyde de fer) ne sont pas montrés ici. Ils sont tous semblables soit au type « alumine γ » (raies de faible intensité : diffraction attribuée à de nombreux petits cristallites de faible dimension), soit au type « alumine mésoporeuse », totalement amorphe (Figure IV-4).

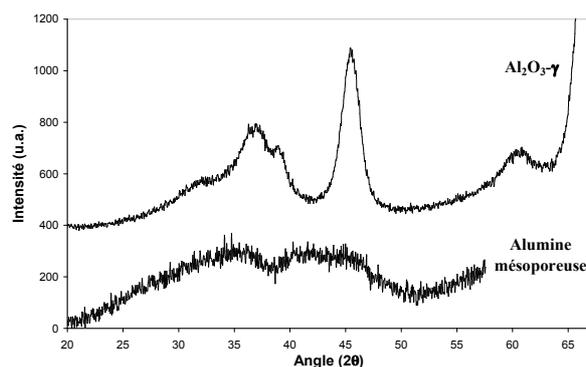


Figure IV-4 : Diffractogrammes caractéristiques de l'alumine γ et de l'alumine mésoporeuse.

Diverses alumines γ supportant du fer (hématite), présentent logiquement des diffractogrammes identiques à ceux des supports non imprégnés (Figure IV-5). Aucune raie correspondant aux oxydes de fer (comparaison avec Fe₂O₃, diffractogramme E) n'est présente, ce qui est en accord avec les résultats de la bibliographie en ce qui concerne l'imprégnation sèche de nitrate de fer sur γ -Al₂O₃. Même pour une quantité de fer plus importante (5 % massique), l'équipe de Suo et al² n'a pas pu détecter la présence d'oxyde de fer par DRX. L'absence de raies de l'oxyde de Fe(III) a également été constatée par Belver et al³ dans le cas d'une imprégnation sèche d'un support aluminique par une solution d'acétylacétonate ferrique dans l'acétone. La dispersion de ce composé, dont le comportement est supposé comparable à celui des chélates, n'exclut cependant pas la présence de particules, surtout à des teneurs aussi importantes (8% en masse).

Tous ces résultats suggèrent que, dès que les particules de Fe(III) « libres » (de toute interaction avec les anions dans leur précurseur) entrent en contact direct avec le support (Al₂O₃), elles interagissent avec sa surface (réaction acide-base) pour former, soit des plages d'aluminate de Fe(III), soit des micro domaines de type oxyde mixte (Fe,Al)₂O₃ dispersés sur la surface purement aluminique. Le fait qu'on n'observe dans aucun cas de grosses particules de Fe₂O₃ (résultats MET, voir plus bas), conforte ces hypothèses et tend à exclure la présence de domaines constitués de Fe₂O₃ pur dispersé sur le support.

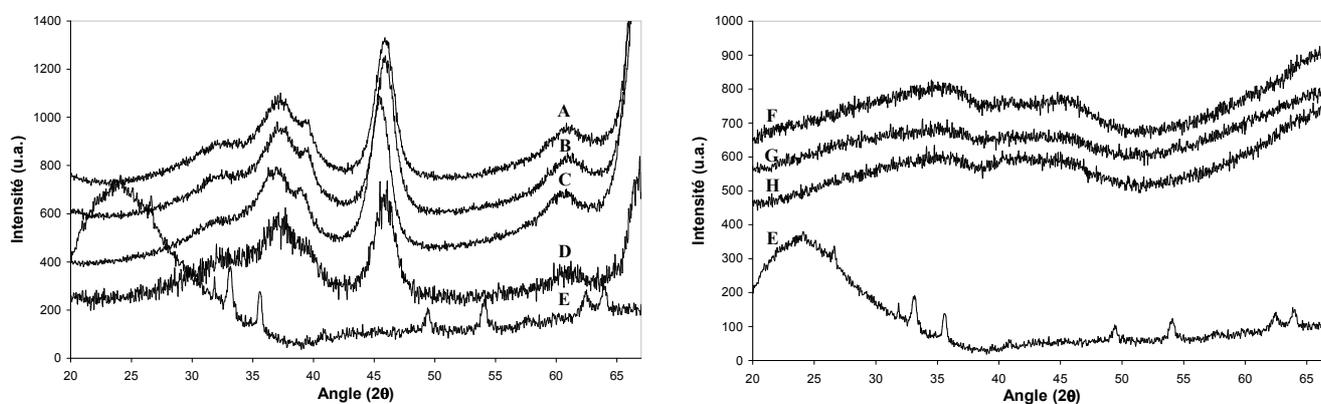


Figure IV-5 : Diffractogrammes des catalyseurs supportés sur alumine gamma γ /N^c-IC (A), γ /N^c-IsC (B), γ /Cn^e-IsC (C), γ /N^E-IsC (D) ou sur alumine mésoporeuse m/N^c-IC (F), m/N^c-IsC (G), m/Cn^e-IsC (H), et de la référence SBA₁₀₀/H₅-Mm (E).

De même, dans le cas des alumines mésoporeuses contenant du fer, la présence d'hématite n'a pas non plus été détectée, quel que soit le sel de fer, ou la technique d'imprégnation utilisée.

Ces résultats confirment les hypothèses retenues dans le cas de l'alumine γ et suggèrent que c'est la nature chimique du support, plutôt que sa structure ou texture, qui conditionne la formation des plages d'oxyde mixte ou d'aluminate de Fe(III) et exclut la présence de particules de Fe₂O₃ isolées. Les résultats obtenus par les techniques MET, mais aussi par voltampérométrie, confirment pleinement ces assertions.

3.4 Microscopie électronique à transmission

L'évaluation de la dispersion du fer et de la morphologie des supports a été explorée par microscopie électronique couplée à l'analyse EDX.

3.4.1 Supports aluminiques non imprégnés

Une comparaison des clichés MET des supports aluminiques γ et mésoporeux est présentée dans la Figure IV-6.

L'alumine mésoporeuse, amorphe, présente une surface plus uniforme et plus homogène que celle de l'alumine γ , qui apparaît plus contrastée, soit à cause de la différence entre les orientations de ses cristallites, soit parce que sa texture granulaire est plus prononcée. Aucun des clichés MET de l'alumine mésoporeuse n'a permis la mise en évidence d'une texture organisée, ce qui est dû aux grossissements relativement faibles utilisés.

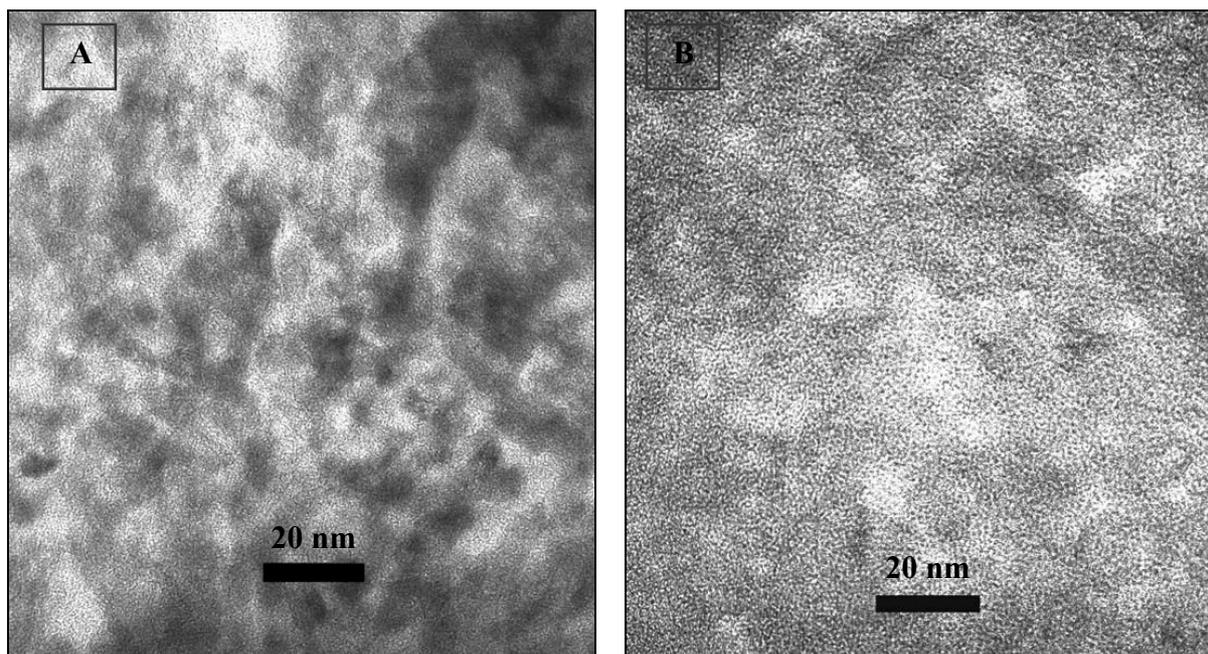


Figure IV-6 : Clichés MET des supports aluminiques (A) γ et (B) mésoporeux.

3.4.2 Composite γ /Cn^e-IsC

L'alumine γ utilisée pour la synthèse du catalyseur γ /Cn^e-IsC semble présenter une texture en forme d'aiguilles d'alumine (Figure IV-7). Les analyses EDX indiquent que le fer est présent sur tous les clichés observés, indépendamment du contraste que la photo présente. Aucun agglomérat de particules d'oxyde de fer n'est repérable sur ces photos.

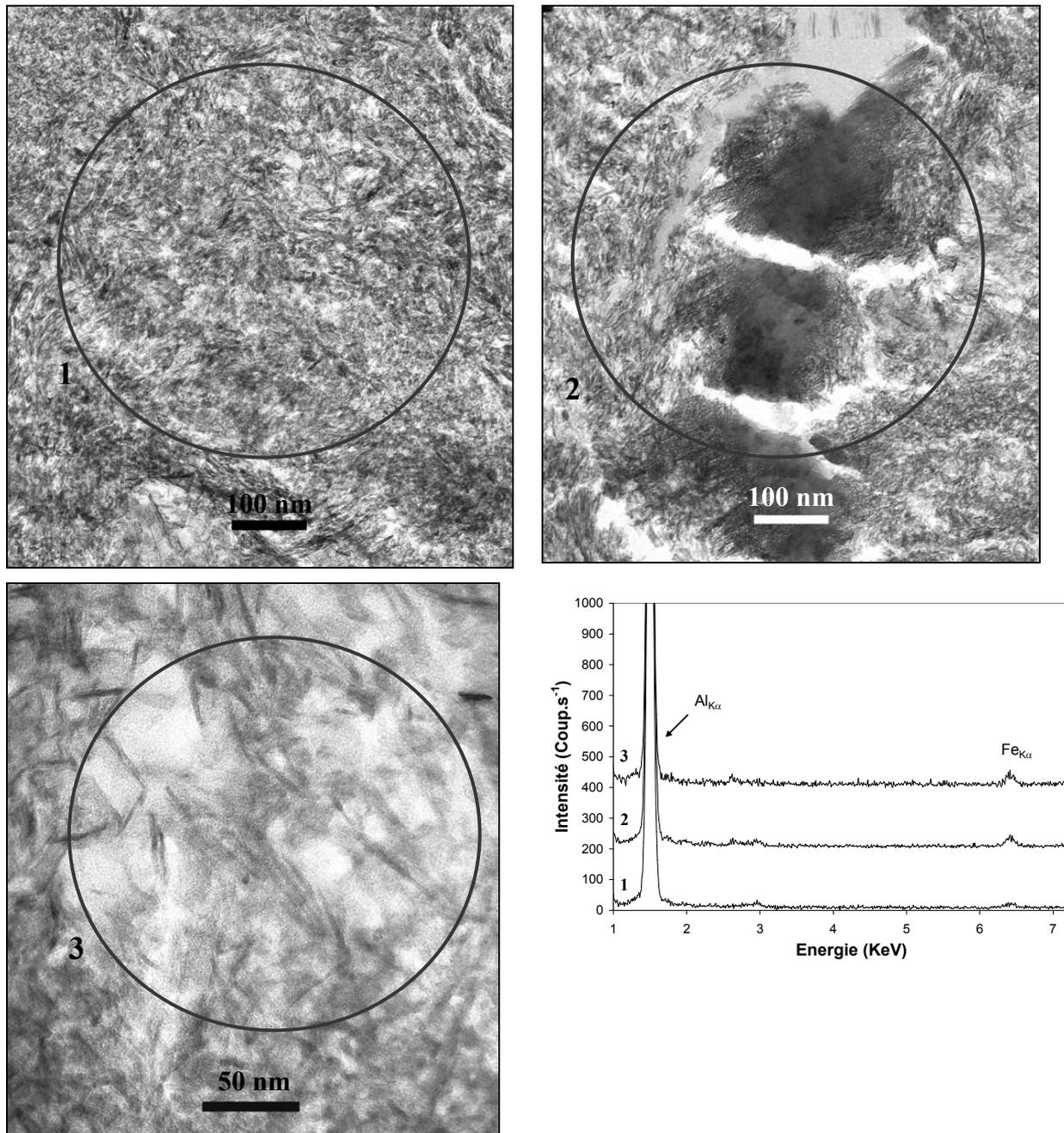


Figure IV-7 : Clichés TEM et analyse EDX du composite γ /Cn^e-IsC.

3.4.3 Composite γ N^e-IsC

Sur les clichés TEM du composite γ N^e-IsC, la texture apparaît plus granulaire (Figure IV-8). Sur ce cliché, l'analyse EDX de différentes zones révèle que le fer est présent de manière uniforme dans le grain d'alumine. L'absence de tout autre contraste indique que les particules d'oxyde de fer sont de très petite taille, contrairement au cas de la silice SBA-15, qui contenait des particules d'oxyde d'environ 10 nm de diamètre.

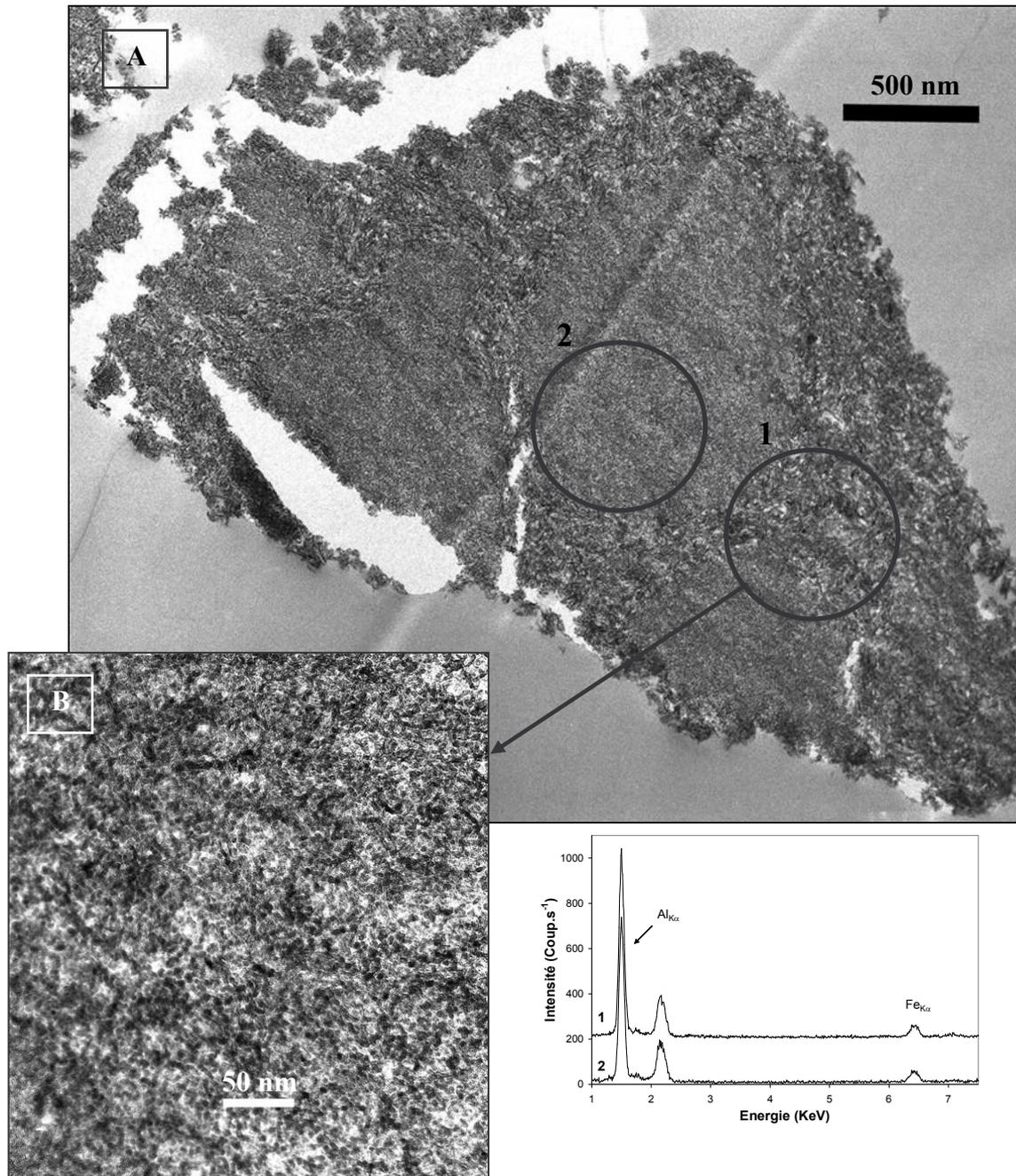


Figure IV-8 : Clichés MET et analyse EDX du composite γ N^e-IsC, (A) Vue générale d'un grain et (B) grossissement de la zone 1 analysée par EDX.

Certaines zones (assez rares et pas du tout représentatives) sont dépourvues de fer (EDX, Figure IV-9), sans que cette absence ait vraiment changé le contraste sur la texture visible sur les clichés.

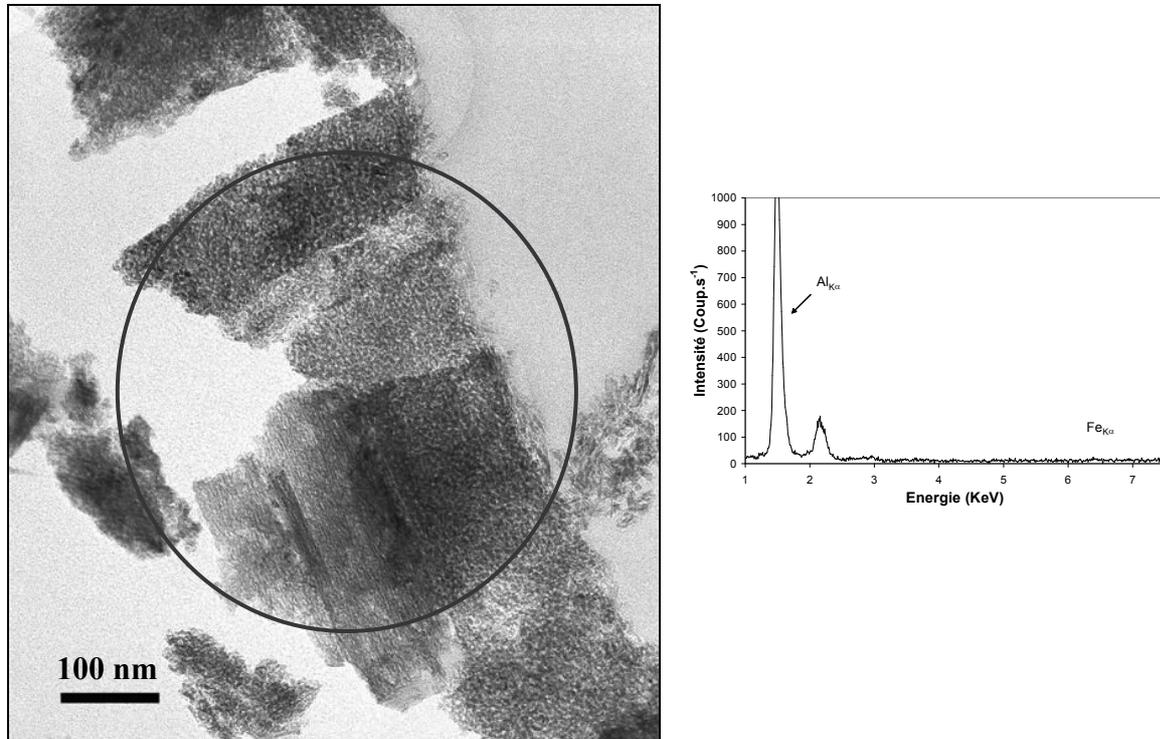


Figure IV-9 : Clichés TEM et analyse EDX du composite γ /N^e-IsC

3.4.4 Composite γ /N^e-IC

Les clichés de la Figure IV-10 montrent différentes textures du composite Fe-alumine γ . Le fer est repéré par EDX sur toutes les zones observées, toujours avec une intensité des raies indépendante du contraste visé (EDX 3, Figure IV-10).

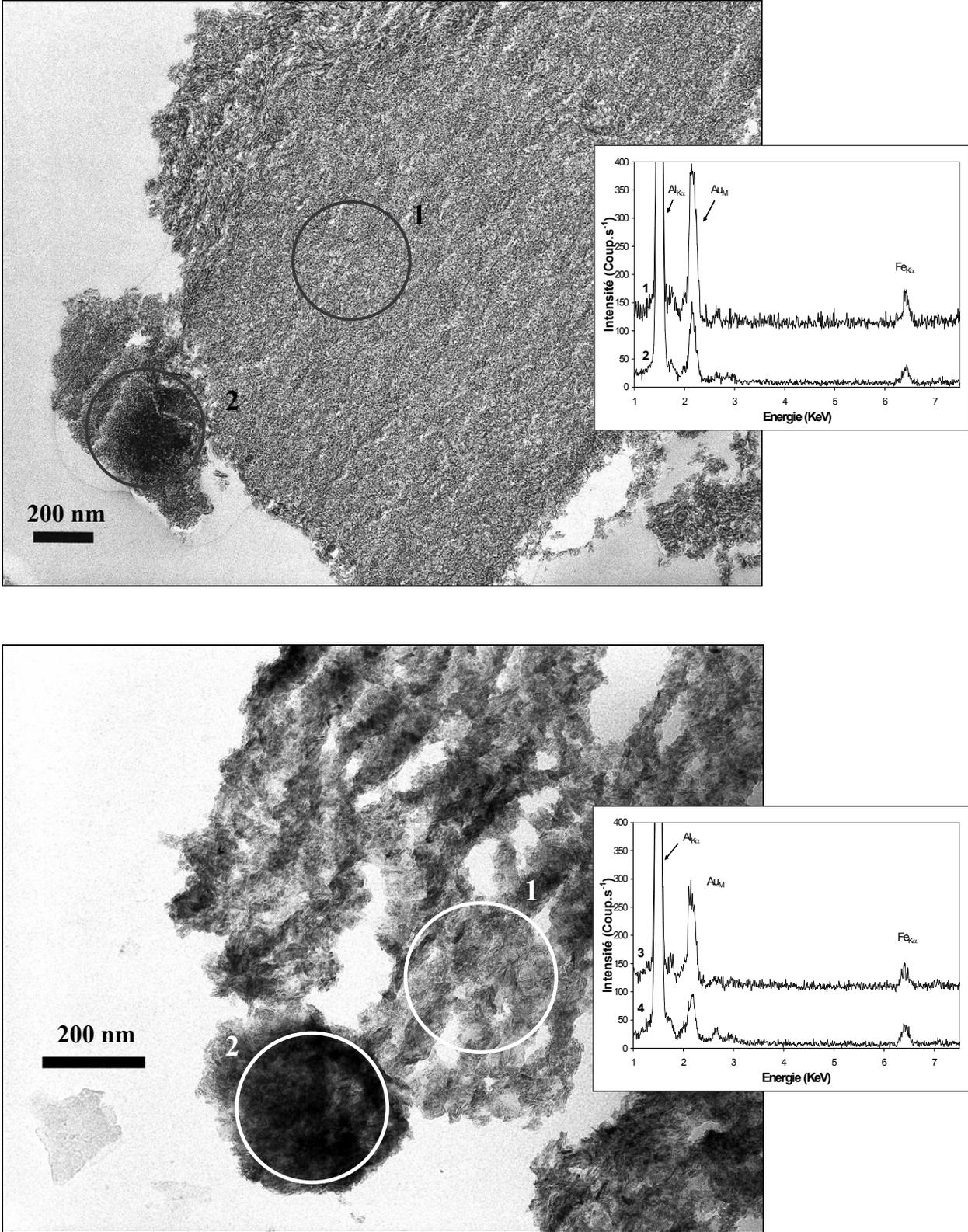


Figure IV-10 : Clichés MET et analyse EDX de l'échantillon γ/N^e -IC.

Les analyses EDX de la Figure IV-11 ont été prises sur plusieurs zones dont les clichés ne sont pas représentés. Elles mettent en évidence une bonne homogénéité du dépôt de fer sur la surface aluminique. Aucune particule de fer n'est visible.

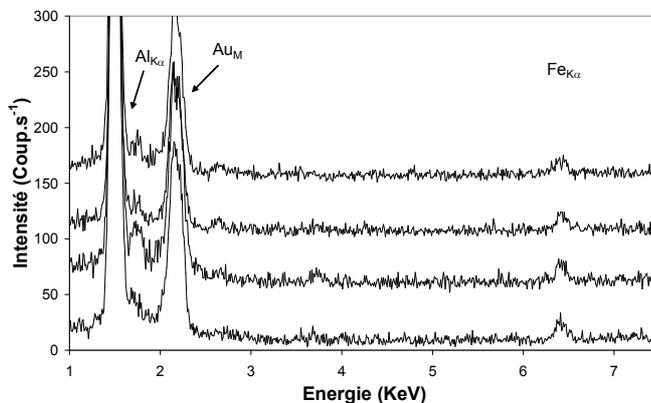


Figure IV-11 : Analyse EDX en divers endroits du catalyseur γ/N^e-IC.

3.4.5 Composite m/Cn^e-IsC

L'alumine mésoporeuse est, de par sa texture et ses parois minces, plus fragile que l'alumine γ cristalline. On observe sur la Figure IV-12 des lignes de cassure du grain d'alumine mésoporeuse, sans doute provoquées par les contraintes imposées au matériau lors de la coupe. Ces cassures ont déjà été observées sur le matériau mésoporeux MCM-41 à base de fer (chapitre III).

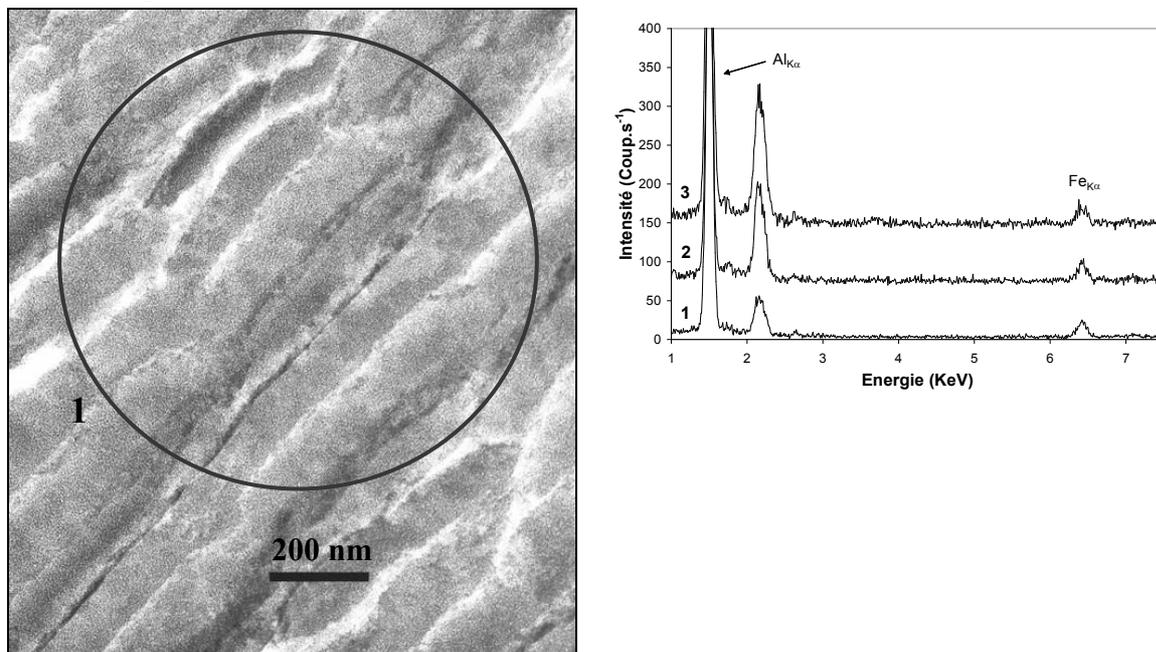


Figure IV-12 : Cliché MET et analyse EDX de l'échantillon m/Cn^e-IsC.

Les analyses EDX prises sur la zone photographiée (EDX 1) ou sur d'autres grains non présentés (EDX 2 & 3) de ce composite indiquent une remarquable homogénéité du fer dans le solide, sans que des particules aient pu être visualisées.

3.4.6 Composite m/N^e-IsC

Un des clichés du catalyseur m/N^e-IsC est présenté dans la Figure IV-13. L'analyse de cette zone ainsi que de deux autres zones (EDX 2 et 3) dont les clichés ne sont pas présentés, suggère de nouveau que le fer est uniformément dispersé sur le support, sans qu'aucune particule ne soit identifiable.

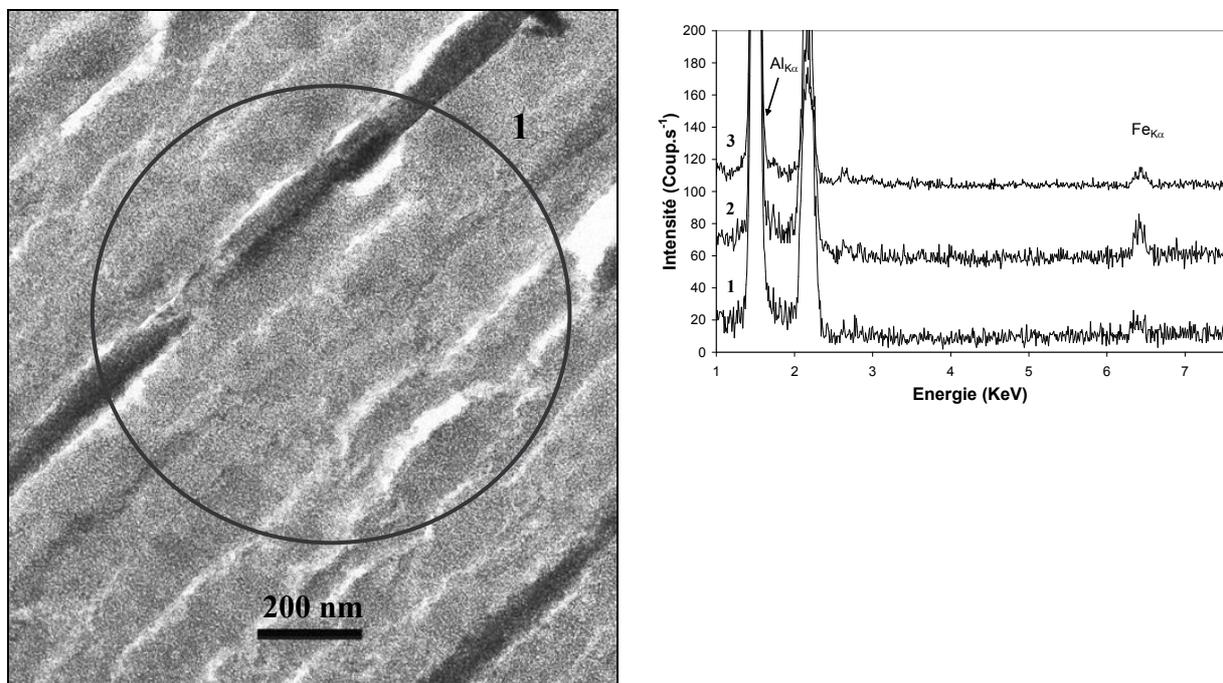


Figure IV-13 : Cliché de MET et analyse EDX de l'échantillon m/N^e-IsC.

3.4.7 Recherche de particules au fort grossissement

Devant l'impossibilité de visualiser le fer sur les photos précédentes, une série de clichés à fort grossissement a été réalisée.

Tous les clichés présentés sur la Figure IV-14 ont été pris avec le même grossissement et les analyses EDX, non montrées ici, révèlent la présence de fer sur chaque surface. Contrairement à ce qui avait été observé dans le cas des silices mésoporeuses à base de fer, il n'a jamais été possible de mettre en évidence la présence de particules d'oxydes ferrique sur les supports aluminiques.

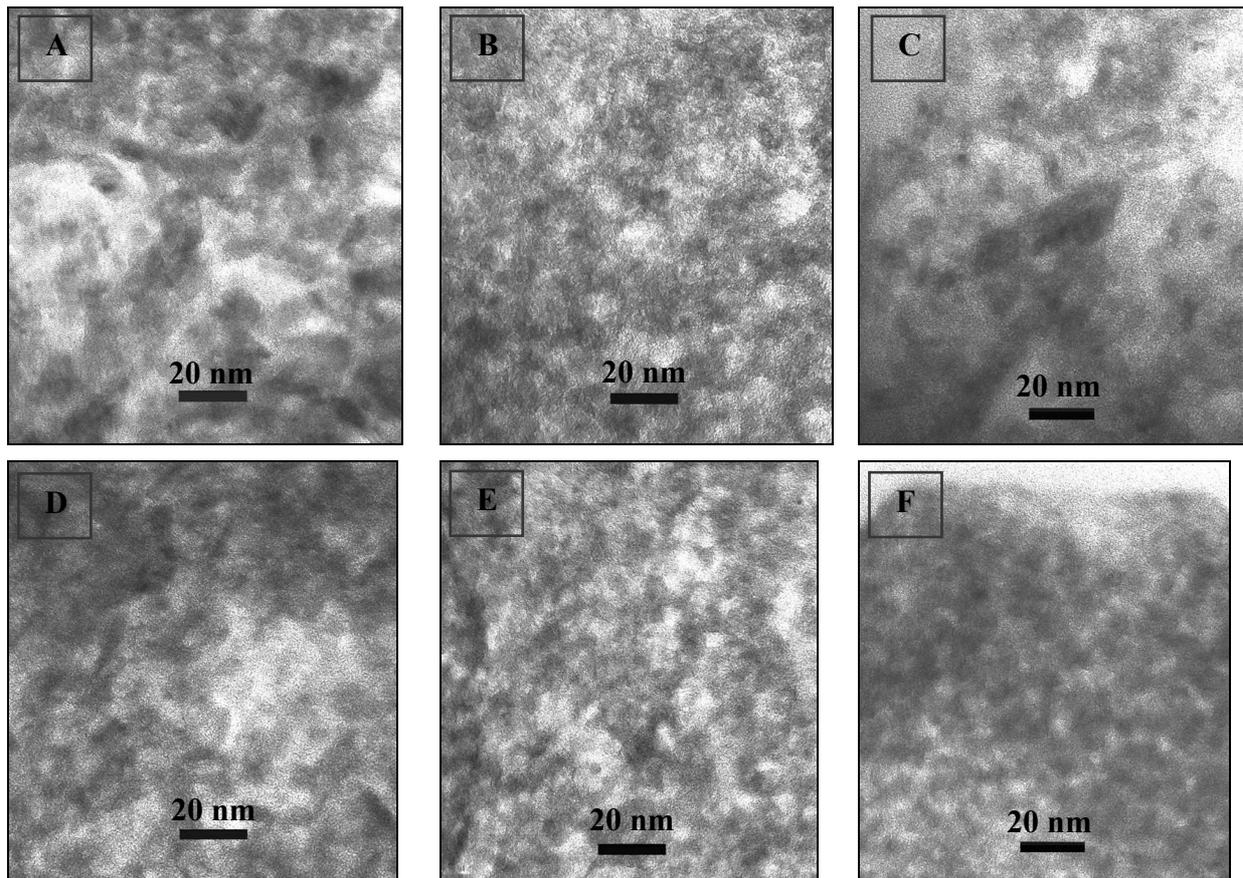


Figure IV-14: Cliché TEM à fort grossissement des composites $\gamma/\text{N}^{\text{e}}\text{-IsC}$ (A & B), $\gamma/\text{N}^{\text{e}}\text{-IC}$ (C & D), $m/\text{N}^{\text{e}}\text{-IsC}$ (E & F).

L'analyse EDX suggère fortement que le fer est réparti de façon assez homogène sur les surfaces des différentes alumines. Les particules doivent y être présentes, soit sous forme de nanocristaux d'oxyde, soit en tant qu'oxyde de fer amorphe moins bien réparti, soit, plus probablement, en tant que phase de type « aluminat de fer » résultant d'une réaction acide-base entre l'alumine et Fe₂O₃ vers 450°C. Le fait que la DRX n'ait pas permis d'identifier ce composé s'explique par le fait que les plages d'aluminat sont également de taille nanométrique et dispersées (plausible, vu la faible quantité de Fe engagée). Contrairement au fer sur silice organisée (chapitre III), le support aluminique, sans doute de par sa nature chimique, probablement moins à cause de son organisation moins homogène, ne favorise pas la genèse de grosses particules d'oxyde de fer, ce qui, pour nous, est un avantage, vu que ces composites seront utilisés comme catalyseurs.

3.5 Isothermes d'adsorption d'azote

3.5.1 Adsorption d'azote sur les composites Fe/alumine- γ

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des alumines γ contenant du fer sont présentées dans la Figure IV-15. Les données correspondantes figurent dans le Tableau IV-2.

Toutes les isothermes des composites, obtenus par imprégnation voie sèche ou voie humide de nitrate et de citrate de fer dans l'eau ou dans l'éthanol, présentent des profils d'adsorption et des hystérèses similaires à ceux de l'alumine γ pure (Figure IV-15, n°1,2,3,4,5). L'alumine γ présente toutefois un volume poreux total légèrement supérieur à celui des alumines imprégnées. Contrairement à ce que nous avons observé au niveau des boucles d'hystérèses des silices mésoporeuses SBA-15 (type H1 relatif à des pores tubulaires de section quasi constante), les cycles d'hystérèse des composites Fe/alumine- γ sont de type H2 et correspondent à une porosité interconnectée, constituée par des pores de formes et de tailles différentes.

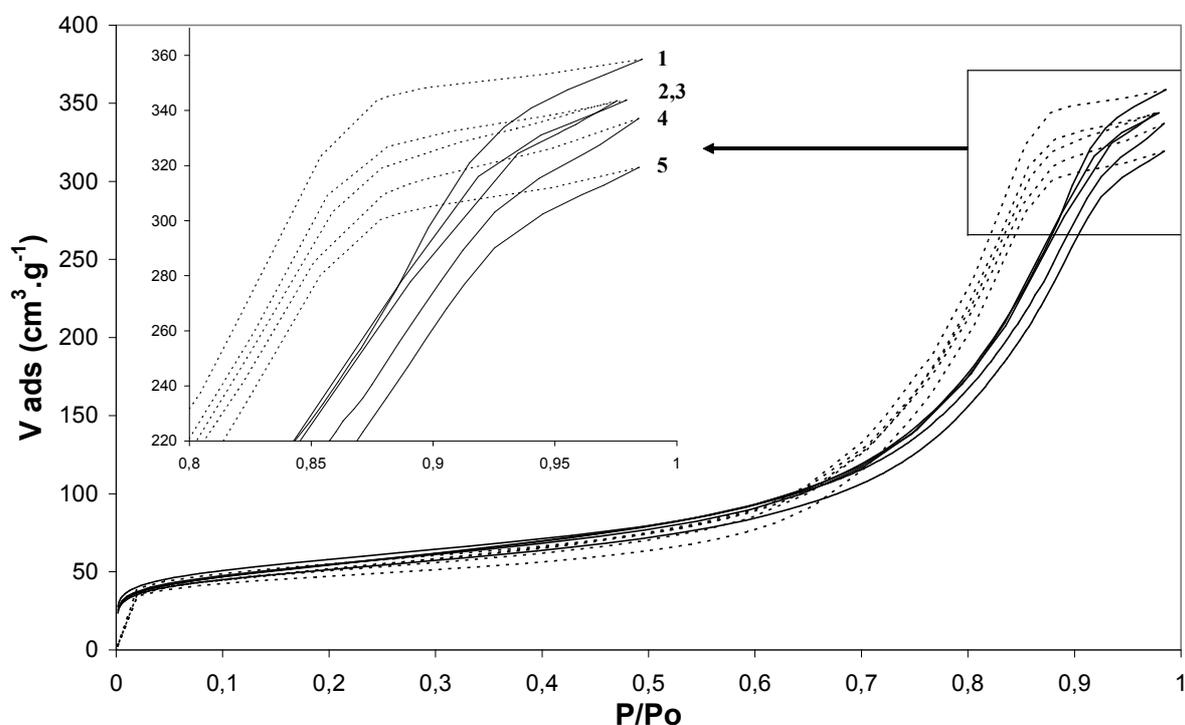


Figure IV-15 : Isothermes d'adsorption (—) et de désorption (· · · · ·) des composites Fe/Al₂O₃- γ : (1) alumine γ , (2) γ /Cn^e-IsC, (3) γ /N^E-IsC, (4) γ /N^e-IC et (5) γ /N^e-IsC.

Les résultats présentés dans le Tableau IV-2 indiquent que les différents échantillons d'alumine γ imprégnés par le nitrate et le citrate de fer, présentent des propriétés texturales quasi-identiques à celles de l'alumine γ support. Cette alumine cristalline est en effet reconnue pour la stabilité de ses propriétés texturales et n'est donc pas affectée par le processus d'imprégnation^{4, 5}.

Tableau IV-2 : Propriétés texturales des composites alumines- γ au fer.

Echantillon	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{poreux} (cm ³ g ⁻¹)	Diamètre poreux le plus représentatif / désorption (nm)
Al ₂ O ₃ γ	203	0,55	11 \pm 6
γ /Cn ^e -IsC	192 (-5%)	0,53 (-4%)	11 \pm 6
γ /N ^e -IsC	180 (-11%)	0,49 (-11%)	11 \pm 6
γ /N ^e -IC	188 (-7%)	0,52 (-6%)	11 \pm 6
γ /N ^E -IsC	193 (-5%)	0,53 (-4%)	11 \pm 6

Comme nous pouvions nous y attendre, étant donné la faible quantité de fer imprégné et le grand diamètre des mésopores du support, la distribution en taille de pores de tous les composites Fe/alumine- γ n'évolue pas et reste identique à celle du support présenté sur la Figure IV-16. Nous pouvons en conclure que même en terme de distribution de taille de pores, le support alumine γ est particulièrement stable après imprégnation du nitrate et du chélate de fer.

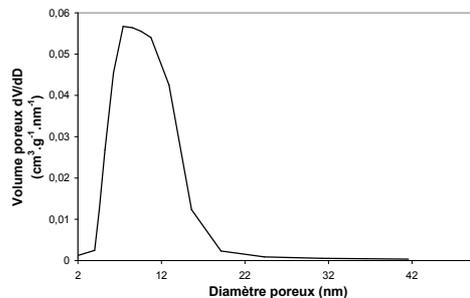


Figure IV-16 : Exemple de distribution de la taille des pores (désorption) obtenue pour les composites Fe/alumine- γ .

3.5.2 Adsorption d'azote sur les composites Fe/ alumine mésoporeuse

Contrairement à ce qui est observé pour les alumines γ imprégnées, les propriétés texturales de l'alumine mésoporeuse sont fortement modifiées lors d'une imprégnation en milieu aqueux (Tableau IV-3). Les parois constituées d'alumine amorphe sont sensibles à l'hydrolyse, notamment en milieu acide (pH d'imprégnation : environ 3).

Tableau IV-3 : Grandeurs physiques déterminées à partir des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote des composites Fe/alumine mésoporeuse et du support avant imprégnation

	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Volume poreux total (cm ³ g ⁻¹)	Diamètre poreux le plus représentatif / désorption (nm)
m-C	479	0,39	2,9 \pm 0,7
m/Cn ^e -IsC	308	0,33	3,4 \pm 0,3
m/N ^e -IC	273	0,30	4,1 \pm 0,6
m/N ^e -IsC	212	0,24	4,0 \pm 0,4
m/N ^E -IsC	437	0,38	3,2 \pm 0,6

1) Par comparaison des isothermes d'adsorption et de désorption du support calciné m-C et des composites m/N^e-IsC, m/N^e-IC et m/Cn^e-IsC sur la Figure IV-17, une forte diminution de surface et de volume poreux total est observée. Cette modification des propriétés de texture des solides est commune à tous les solides dont l'imprégnation s'est effectuée dans l'eau. De plus, dans tous les cas, le solide final présente une distribution de taille de pore indiquant que le diamètre moyen des pores a augmenté après imprégnation.

Ce phénomène d'augmentation du diamètre poreux et de diminution de la surface spécifique révèle probablement la destruction d'une partie des parois de la structure mésoporeuse, selon le même principe que la destruction partielle de la phase MCM-41 schématisé au chapitre III, Figure III-4.

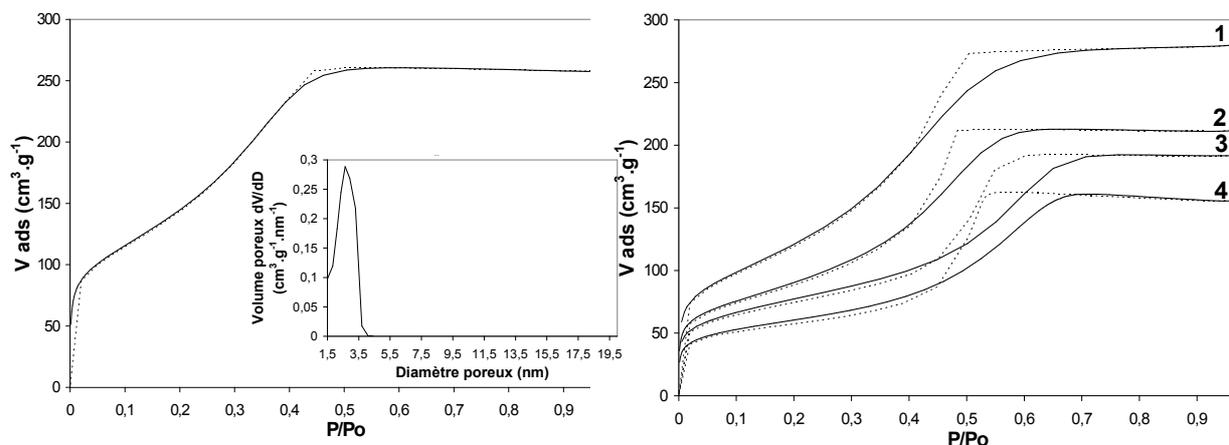


Figure IV-17 : Isotherme d'adsorption-désorption et distribution de taille des pores de l'alumine mésoporeuse calcinée (à gauche) et comparaison des isothermes d'adsorption-désorption des composites Fe/alumine mésoporeuse calcinés (à droite) : (1) m/N^E-IsC, (2) m/Cn^e-IsC, (3) m/N^e-IC et (4) m/N^e-IsC.

2) Puisque l'imprégnation en milieu aqueux provoque une dégradation des propriétés texturales du support par hydrolyse partielle, nous avons modifié le protocole d'imprégnation sèche en travaillant en milieu éthanolique, afin de conserver les propriétés de porosité du précurseur aluminique.

Les deux dernières lignes du Tableau IV-3 permettent une comparaison des propriétés texturales des aluminés mésoporeux imprégnés voie sèche par le nitrate de fer, dans l'eau et dans l'éthanol. En accord avec nos suppositions, on constate une meilleure conservation de la porosité initiale du substrat aluminique après une imprégnation sèche dans l'éthanol.

3.5.3 Effet d'un test catalytique d'oxydation du phénol par H₂O₂ sur une alumine mésoporeuse imprégnée par le nitrate de fer en voie humide

Cette partie concerne l'évolution des propriétés texturales d'un composite Fe/alumine mésoporeuse (m/N^e-IC) au cours d'un test catalytique d'oxydation du phénol par le peroxyde

d'hydrogène en phase aqueuse. En effet, les conditions hydrolysantes du milieu réactionnel sont susceptibles de modifier de manière importante la porosité du solide.

La Figure IV-18 montre l'évolution des isothermes d'adsorption-désorption, ainsi que la distribution des diamètres de pores pour le solide m/N^e-IC, avant imprégnation par le fer, après imprégnation (voie humide) et, après un test catalytique de 4h à 25°C.

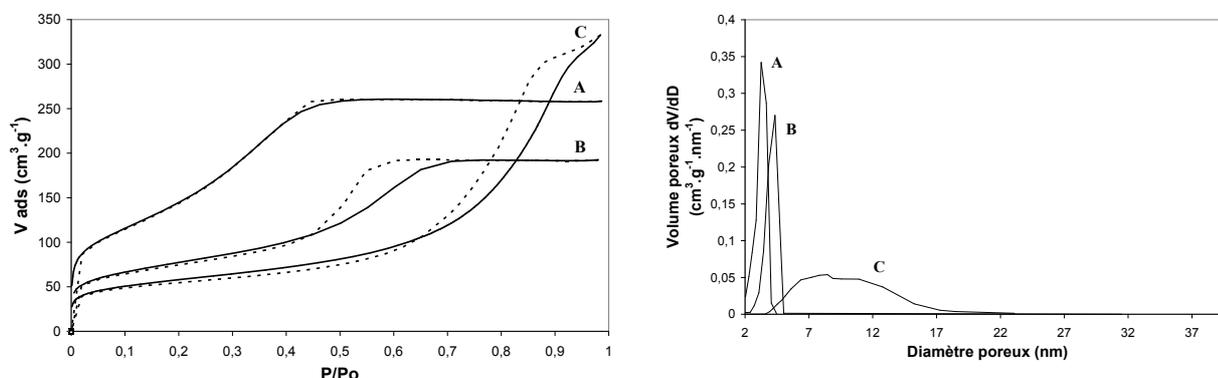


Figure IV-18 : Isothermes d'adsorption-désorption (à gauche) et distribution de la taille des pores (à droite) de : (A) l'alumine mésoporeuse support (m-C), (B) du composite Fe/alumine mésoporeuse (m/N^e-IC) et (C) du composite Fe/alumine mésoporeuse t(m/N^e-IC) après 4h de test catalytique.

L'analyse des résultats présentés dans la Figure IV-18 et le Tableau IV-4 montre en effet des modifications importantes au niveau des caractéristiques texturales du composite.

Tableau IV-4 : Evolution des propriétés texturales lors de la synthèse et de l'utilisation catalytique du catalyseur m/N^e-IC.

	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _{poreux} (cm ³ .g ⁻¹)	Diamètre poreux le plus représentatif / désorption (nm)
m-C	479	0,39	2,9 ± 0,7
m/N ^e -IC	273	0,30	4,1 ± 0,6
t[m/N ^e -IC] après test	203	0,51	9 ± 5,5

1) Comme nous l'avons montré au § 3.5.2, les caractéristiques de porosité de l'alumine mésoporeuse sont fortement dégradées lors de l'imprégnation du nitrate de fer en milieu aqueux, en raison de l'hydrolyse partielle du support. Celle-ci résulte en une chute importante de la surface spécifique et du volume poreux du composite, couplée à une augmentation du diamètre de pores.

2) Suite aux conditions acides, complexantes (dues aux intermédiaires réactionnels) et fortement hydrolysantes du test catalytique, des modifications plus profondes de la texture du composite apparaissent. Une dégradation générale de la porosité intra- et inter-particulaire du solide est observée : diminution de la surface spécifique, augmentation du volume poreux et agrandissement important du diamètre de pores.

Ces résultats démontrent une certaine instabilité du composite Fe/alumine mésoporeuse (amorphe) au cours de l'oxydation du phénol par H₂O₂ en milieu aqueux.

Cependant, comme nous le verrons plus loin, ces modifications non négligeables de la porosité du composite, n'induisent pas une dégradation significative des performances catalytiques, confirmant que la texture du support est moins importante pour la réaction que pour retenir d'une façon optimale la phase active sur sa surface qui est, logiquement, moins dépendante de la porosité.

3.6 Réduction en température programmée

Les supports aluminiques d'imprégnation (alumine- γ commerciale et quelques alumines mésoporeuses) ont été testés en RTP (Figure IV-19). Au contraire de la « réductibilité » de l'alumine γ qui est pratiquement nulle et reproductible, la courbe RTP des alumines mésoporeuses présente des pics aux hautes températures, correspondant à une consommation d'hydrogène. Les courbes ne sont cependant pas reproductibles et les maxima varient d'un support à l'autre au niveau d'un pic de « réduction » entre 710°C et 860°C. Cette « réduction » à très haute température pourrait correspondre à une réduction des fragments carbonés provenant d'une décomposition pas totalement complète des molécules de tensioactif (l'analyse chimique a détecté ces espèces en traces), mais également à une réduction partielle des ions Al(III) en Al⁰, phénomène qui a déjà été souvent observé à très haute température. Il est à remarquer que, dans ce cas, la quantité d'ions « Al réduits » (sans tenir compte des fragments (hydro)carbonés ne dépasse jamais 0,3%.

On note toutefois que toutes les alumines restent stables jusqu'au moins 600°C. Nous comparerons donc les réductibilités de nos composites à une température maximale inférieure à cette limite.

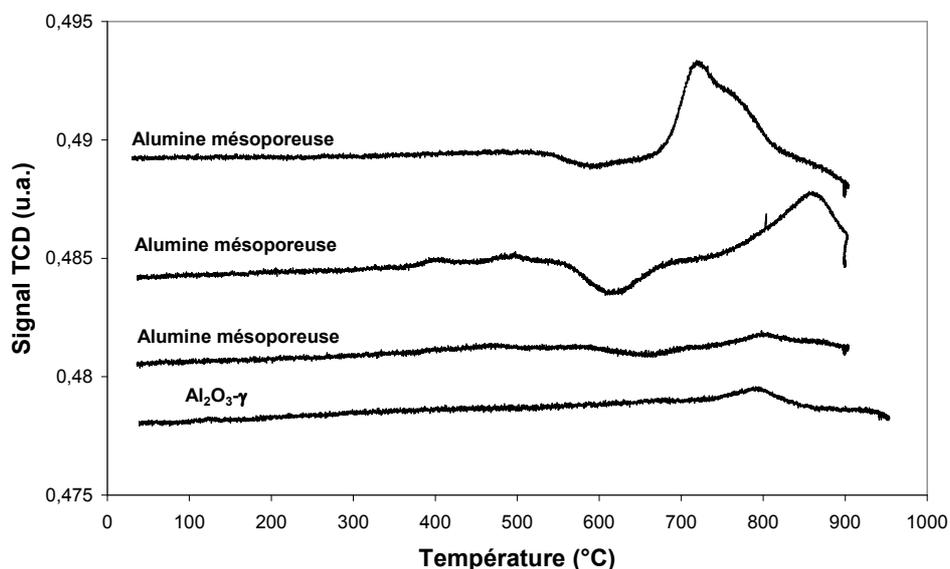


Figure IV-19 : RTP du support γ -Al₂O₃ (noté Al₂O₃) et de quelques alumines mésoporeuses.

3.6.1 RTP des composites Fe/alumine- γ

Les résultats de RTP de quelques composites Fe/alumine- γ sont présentés sur la Figure IV-20. Le Tableau IV-5 compare les consommations d'hydrogène correspondantes.

On remarque d'abord que, dans le cas des composites obtenus par imprégnation de l'alumine γ , la consommation d'hydrogène est supérieure à la consommation nécessaire à la réduction de Fe³⁺ en Fe²⁺. Ce résultat a déjà été observé sur des catalyseurs préparés par CVD sur des supports alumino-siliciques, sur lesquels l'aluminate de fer FeAl₂O₄ se serait formé⁶.

Notre observation suggère une première réduction de Fe(III), probablement totale, en aluminate de Fe(II), suivie d'une réduction ultérieure d'une fraction de ces ions Fe(II) supportés en fer métallique. Il est également possible que seulement une partie de Fe(III) initial se soit transformée en aluminate tandis qu'une fraction de Fe(III) se soit directement réduite en Fe⁰.

Enfin, nous ne pouvons pas exclure une réduction ultérieure de Fe(II) en Fe(I). Le fer monovalent (4s²3d⁵ ou 4s⁰3d⁷) est instable, en tout cas en solution aqueuse et, à notre connaissance, il n'y aurait jamais été identifié. Toutefois le degré d'oxydation Fe(I) a été signalé dans le solide [Fe(H₂O)₅NO]²⁺ (d⁷)⁷ et dans certaines porphyrines. Le fait que les deux composites préparés à partir du nitrate se réduisent à 66%, plaide en faveur de cette hypothèse. On peut effectivement songer à une stabilisation d'un ion d⁷ dans une configuration octaédrique, commune dans la structure d'un spinelle normal (ici FeAl₂O₄).

La bibliographie mentionne effectivement ce genre de stabilisation, sans toutefois mentionner explicitement la présence d'ions au degré d'oxydation « exotique » tel que Fe(I). Par exemple, il est connu que l'alumine génère des sites octaédriques vides au niveau du réseau des oxygènes, sites qui sont très favorables à l'insertion des ions de métaux de transition, comme, par exemple, Cr(III). On sait aussi qu'une solution solide existe entre les phases Fe[Al₂O₄] (aluminate de Fe²⁺) et Fe₃O₄ (ferrate(III) de Fe²⁺), soit Fe[Fe₂O₄], tous les deux de structure spinelle (lacunaire). Dans ce genre de structures, les cations Fe(II) sont difficilement réductibles, ce qui avait été attribué à la stabilisation de ces ions par formation d'aluminate⁸. En fait, c'est la stabilité géométrique des cations en coordination octaédrique qui rendrait difficile la réduction en espèces ferreuses de coordination insaturée ou en fer métallique.

La réduction partielle du Fe(III) (dans la magnétite) ou du Fe(II) (dans les autres spinelles) en Fe⁰ avait toutefois été observée, mais à une température beaucoup plus élevée, ce qui semble également être le cas dans nos analyses RTP des espèces ferreuses stabilisées sur l'alumine mésoporeuse (voir plus bas). La présence de Fe(I) n'a jamais été signalée. Néanmoins, nos résultats RTP dans le cas des alumines mésoporeuses confirment pleinement une réduction partielle stabilisée à 66% (voir § 3.6.2) et la voltampérométrie cyclique semble également confirmer une réduction Fe(II) en Fe(I) dans tous les cas (voir § 3.7).

Plusieurs autres indications de la difficulté à réduire le fer ionique en fer de valence nulle ont été publiées.

Une imprégnation sèche de nitrate de fer (5% massique) sur un support aluminique de type gamma a été effectuée par Suo et al². Les analyses Mössbauer effectuées par ces auteurs

sur ce catalyseur, après réduction à 500°C par H₂ pendant 5h, indiquent que le fer reste présent sous sa forme ionique proche de celle assignée au cation ferreux dans l'oxyde mixte FeAl₂O₄. D'après ces résultats, le fer stabilisé par l'oxyde mixte n'est pas réductible en fer- α sous ces conditions de réduction (nécessité de haute température). Divers analyses EXAFS ^{9, 10,11} ont également démontré que le fer, sur une surface Al₂O₃, se stabilise aisément sous forme cationique sur des sites octaédriques facilement saturés par l'oxygène. Même sous réduction plus poussée, celui-ci est difficile à réduire en Fe⁰ ¹².

Dans le cas des nos composites Fe/alumine γ (Figure IV-20) et surtout Fe/alumine mésoporeuse (Figures IV-21 et IV-22), il est également possible d'expliquer cette réductibilité difficile en faisant appel à la notion simple d'interaction acide-base, qui, d'ailleurs, explique très bien la structure de l'oxyde salin magnétite. On peut, en effet, considérer que celle-ci résulte de la neutralisation d'un oxyde basique (FeO) par un oxyde à caractère beaucoup plus acide (Fe₂O₃), pour former le « sel ». Dans le cas du fer supporté sur alumine, la difficulté de réduction totale du fer suppose l'apparition d'interactions fortes entre l'espèce fraîchement réduite, probablement Fe(II), et le support, formant la phase spinelle FeAl₂O₄ qui se stabilise et devient difficilement réductible à cause de l'interaction devenue forte entre Fe(II) (base forte) et Al₂O₃, amphotère.

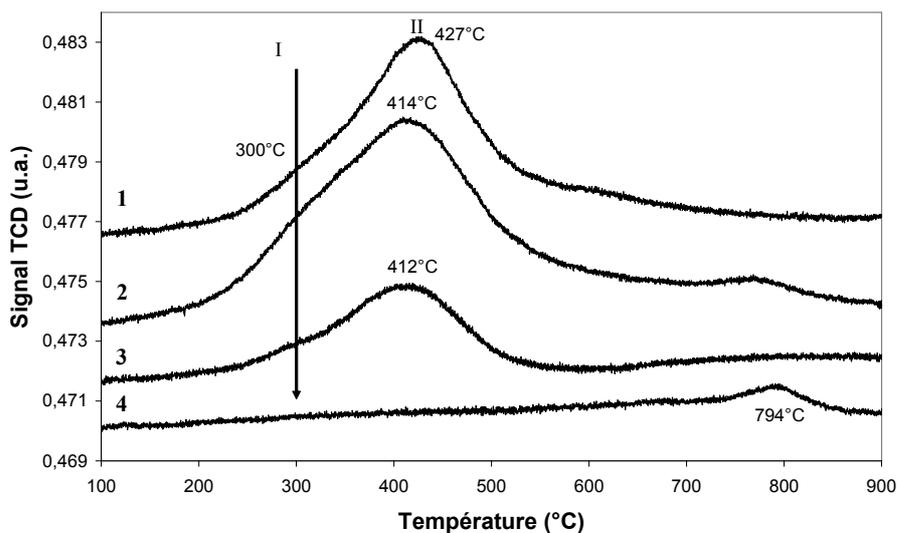


Figure IV-20 : RTP des composites Fe/alumine γ : (1) γ /N^c-IC, (2) γ /N^c-IsC, (3) γ /Cn^c-IsC, (4) γ -Al₂O₃.

Dans le cas du support alumine γ (Figure IV-20), alors que l'épaulement de faible intensité noté I est attribuable, après évaluation de la consommation d'hydrogène à cette température, à une réduction partielle de Fe₂O₃ en Fe₃O₄, le pic principal apparaissant entre 410 et 430°C correspond, sans doute comme dans le cas du composé Fe/silice-alumine discuté plus haut⁵, à une réduction partielle de Fe(III) en Fe(II) qui se stabilise sur le support sous forme d'aluminate de Fe(II) (mieux que ne l'était l'hypothétique aluminate de Fe(III), de départ), conjugué à une réduction ultérieure d'une autre partie d'ions Fe(III) en Fe(I) ou en Fe⁰, qui semble se terminer vers 550°C. La formation de Fe⁰ à si basse température reste néanmoins surprenante si l'on considère les résultats de la bibliographie discutés plus haut.

Par contre cette basse température à laquelle Fe(II) commence à se réduire pourrait, a priori, mieux correspondre à une réduction en Fe(I), qui semble se stabiliser au point de ne pas pouvoir se réduire en Fe⁰ à plus haute température, sans doute parce que l'alumine γ ne se réduit pas partiellement en Al⁰ par l'hydrogène. Il nous a été difficile de recourir à une autre technique capable de détecter ces espèces Fe(I) ou Fe⁰, dont la formation n'a été supposée ici que via l'évaluation de la consommation totale d'hydrogène. Cette conclusion importante, qui mériterait, certes, une confirmation, ne porte pas à conséquence quant à la valorisation de ces phases en catalyse, vu qu'on ne teste jamais les catalyseurs ainsi réduits.

Il est, par ailleurs, remarquable de constater que cette réduction complexe ne dépend pas de la nature du sel de Fe(III) imprégné (citrate ou nitrate), ce qui reste logique si l'on considère que les deux précurseurs génèrent, après la première calcination oxydative, les mêmes espèces (aluminat de Fe(III) ou (Fe,Al)₂O₃). Cette réduction ne dépend pas non plus du type d'imprégnation (en solution aqueuse ou alcoolique), ce qui indique que la texture de l'alumine γ , potentiellement modifiable par action du solvant choisi, ne joue pas non plus un rôle essentiel dans le mécanisme de réduction. Signalons enfin que, dans le cas du précurseur citrate, la réduction totale se stabilise à 43%, suggérant une meilleure stabilisation de FeAl₂O₄ et sa réduction seulement très partielle en Fe(I) ou Fe⁰.

Nous nous bornerons désormais à comparer la réductibilité des espèces Fe(III) dans le cas des deux supports Al₂O₃ différemment structurés.

Tableau IV-5 : Consommation d'H₂ et taux de réduction pour les pics I et II cumulés

	% massique de fer du catalyseur	Consommation d'H ₂ (ml.g ⁻¹)	Consommation d'H ₂ (mmol.g ⁻¹)	Rapport molaire H ₂ /Fe	%de réduction de Fe ³⁺ en Fe ⁰
176C γ /N ^c -IC	19,5	7,96	0,355	1,0	68%
175C γ /N ^c -IsC	14,6	5,25	0,234	0,9	66%
145C γ /Cn ^c -IsC	16,23	4,24	0,189	0,65	43%

3.6.2 RTP des alumines mésoporeuses contenant du fer

3.6.2.1 RTP du composite m/Cn^c-IsC

L'analyse RTP du composite m/Cn^c-IsC indique que le fer est réduit totalement en trois étapes. Les consommations d'hydrogène sont indiquées sur la Figure IV-21.

On note une première réduction vers 315°C, immédiatement suivie par la réduction principale (pic à 462°C), qui n'est pas terminée à 600°C, contrairement au cas précédent (support alumine γ). On note qu'à cette température, la réduction est de nouveau achevée à 66%, ce qui, comme dans le cas précédent, suggère une réduction partielle de la phase Fe(III) en aluminat de Fe(II), le reste du Fe(II) se réduisant, dans le même domaine de température, en Fe(I) (totalement) ou en Fe⁰ (partiellement). On note ici, contrairement au cas précédent, que la réduction est totale seulement à 900°C, ce qui suggère que le pic de réduction vers 695°C correspond à la réduction finale du spinelle FeAl₂O₃ (ou du Fe(I) formé) en Fe⁰.

Ces résultats démontrent également que la grande surface de l'alumine mésoporeuse stabilise mieux les espèces Fe(III) que l'alumine γ et les rend donc moins prompts à réagir avec l'hydrogène (pic principal à 462°C au lieu de 412°C). Par contre, la phase aluminatée de Fe(II) formée après cette réduction plus difficile, se déstabilise aussi plus rapidement que la même phase générée sur alumine γ , dont on n'observe aucun pic de réduction, même vers 900°C.

Nous retiendrons que le support mésoporeux permet de stabiliser mieux le précurseur à base de Fe(III), sans doute à cause de sa plus grande surface qui implique donc un plus grand nombre de groupements Al-OH superficiels stabilisant l'espèce active.

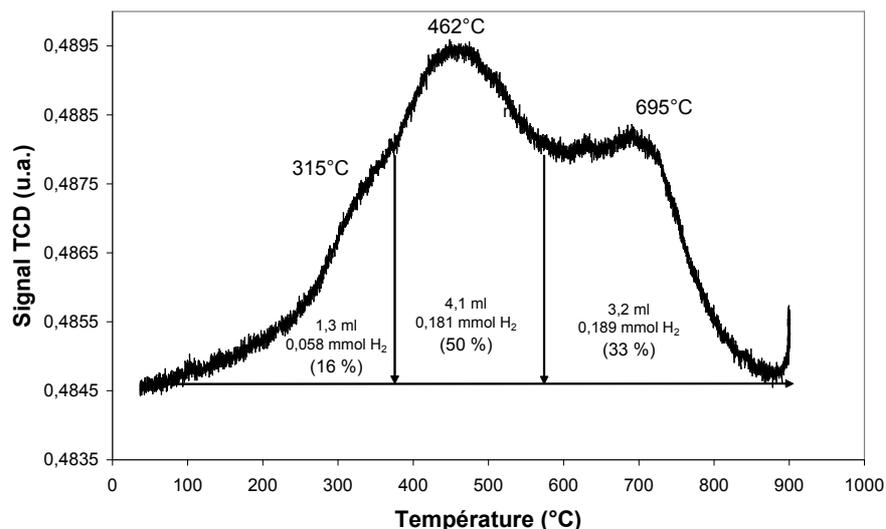


Figure IV-21 : RTP du composite m/Cn^e-IsC.

3.6.2.2 RTP du composite m/N^e-IsC

Le profil de réduction de l'espèce Fe(III) générée par décomposition du nitrate correspondant apparaît de nouveau très différent dans le cas du composite, m/Cn^e-IsC (Figure IV-22). Il semble logique que la phase aluminatée de Fe(II) se forme plus rapidement que dans le cas précédent (420°C au lieu de 462°C), ce qui confirme une meilleure rétention de la phase contenant Fe(III) sur le support mésoporeux, dans le cas du chélate (effet de panier) que dans le cas du nitrate. Tout aussi remarquable est la réduction ultérieure d'une partie de cette phase aluminatée, d'abord à 564°C, sans doute en Fe(I) (consommation cumulée = 67,7%), puis aux hautes températures, en Fe⁰, en deux étapes (consommation totale mesurée : 99,6%).

On remarquera que cette température de début de réduction de Fe(II) en Fe(I) est semblable quel que soit le composite. Dans le cas du support alumine γ (Figure IV-20) et du composite obtenu par imprégnation du citrate sur alumine mésoporeuse (Figure IV-21), ce pic est invisible car confondu avec le pic de première réduction de Fe(III) en Fe(II). Cette réduction préliminaire du Fe(II) en Fe(I) semble n'avoir jamais été observée dans la bibliographie dans le cas du Fe supporté sur l'alumine, probablement à cause de la superposition des pics et c'est seulement la réduction finale (en Fe⁰) à haute température qui est signalée. Par contre, dans le cas des alumines mésoporeuses (cas jamais envisagé dans la bibliographie jusqu'à présent), puisque le premier pic de réduction est observé à plus basse

température, la réduction Fe(II) en Fe(I) est bien visible (pic vers 462°C dans le cas de m/Cn^e-IsC (Figure IV-21) et à 564°C dans le cas de m/N^e-IsC (Figure IV-22)).

Dans le cas du composite préparé à partir du nitrate, nous retiendrons surtout que l'espèce intermédiaire Fe(II) est plus fragile et se déstabilise plus rapidement en présence d'hydrogène que dans la cas du précurseur de type chélate, moins cependant que sur un support alumine γ , ce qui était attendu.

En conclusion, la RTP nous a permis de confirmer que c'est l'alumine mésoporeuse, mais aussi l'utilisation d'un précurseur de Fe(III) de type chélate qui génère les espèces Fe(III) superficielles dispersées (aluminates de Fe(III) ou (Fe,Al)₂O₃) les mieux stabilisées.

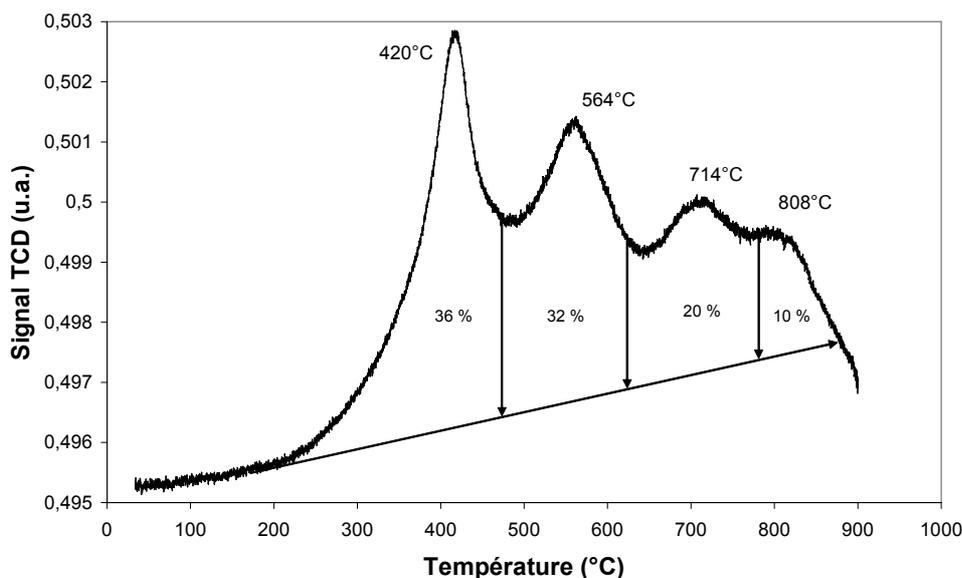


Figure IV-22 : RTP du composite m/N^e-IsC.

3.7 Voltampérométrie cyclique

La Figure IV-23 donne l'allure générale des courbes voltampérométriques pour 4 composites calcinés, à savoir les mésophases obtenues à partir du citrate/NH₄ et nitrate sur alumine γ (A et B) et les mêmes, sur alumine mésoporeuse (C et D).

L'un des premiers faits marquants de cette étude est que les comportements électrochimiques des 4 composés sont similaires, tant sur le plan cinétique (allure des courbes intensité-potentiel), que sur le plan énergétique (mêmes potentiels redox).

Comme on peut le voir sur ces voltammogrammes, deux pics de réduction sont visibles respectivement vers -500 mV et entre -760 et -800 mV. Les potentiels du premier pic attribuable à la réduction Fe(III) \rightarrow Fe(II), comparés à ceux obtenus dans le cas des composites correspondants impliquant la silice SBA-15, sont plus négatifs de 50 mV environ. Cette réduction, qui paraît légèrement plus difficile, traduit une très forte rétention des espèces Fe(III) en surface, ce qui est compréhensible si l'on suppose que cette espèce cationique neutralise maintenant les anions aluminate provenant du support. Contrairement au cas du composite résultant de la décomposition du nitrate de Fe(III) sur SBA-15, qui génère des grosses particules de Fe₂O₃ encastrées dans la mésoporosité, la réduction difficile ne traduit pas ici une mauvaise accessibilité des espèces électroactives à l'électrode, car ces espèces

s'identifient exclusivement à des cations Fe(III) ou Fe(II), contre-ions des anions aluminate superficiels et donc directement accessibles aux électrons envoyés par l'électrode.

S'agissant du second pic de réduction, nous pensons qu'il pourrait correspondre à une réduction, probablement partielle (le courant mesuré en ordonnée est un peu plus faible que pour la première réduction) des espèces Fe(II) (de la phase spinelle) en Fe(I), si l'on admet que la réduction du Fe(II) en Fe⁰ est improbable à ce potentiel.

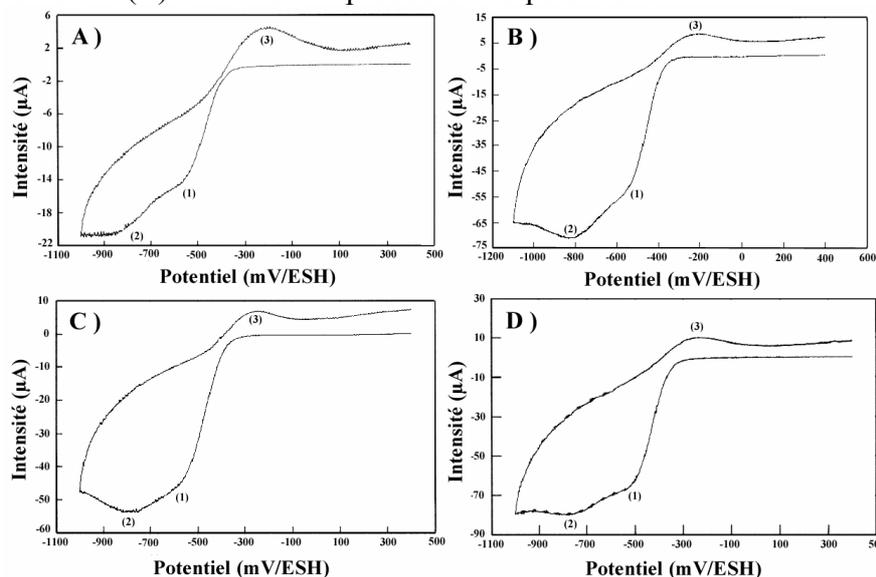


Figure IV-23 : Voltampérométries des alumines au fer : A) $\gamma/\text{Cn}^e\text{-IsC}$, B) $\gamma/\text{N}^e\text{-IsC}$, C) $m/\text{Cn}^e\text{-IsC}$, D) $m/\text{N}^e\text{-IsC}$.

Dans tous les cas, un seul pic de réoxydation, situé dans le domaine des potentiels -200 à -240 mV, est observé lors du balayage de potentiel inverse. Cela suggère, compte tenu d'autres travaux effectués sur des produits similaires, une ré-oxydation globale, régénérant partiellement le Fe(II) initial.

Il est également possible que l'espèce Fe(I), dès que formée à la surface de l'électrode, ne soit pas stable en solution aqueuse contenant les électrodes et s'y oxyde (chimiquement). Le pic de ré-oxydation anodique ne caractérise plus alors que la transition Fe(II) \rightarrow Fe(III). La valeur de $\Delta E = |E_{pc} - E_{pa}|$, environ 350 mV, traduit de nouveau un échange électronique relativement irréversible, comme attendu dans le cas d'une phase spinelle superficielle dans laquelle les cations Fe(III) sont mieux stabilisés par les anions aluminate, qu'ils ne le sont dans les petites particules de Fe₂O₃ supportées sur silice.

Conclusion

Comme on pouvait s'y attendre, les deux méthodes RTP et voltammétrie cyclique, visiblement complémentaires, ont permis de confirmer la formation initiale d'un oxyde mixte (Fe,Al)₂O₃, voire d'un aluminate de Fe(III) et de conclure à sa meilleure stabilité sur le support alumine, à caractère plus basique, par rapport au support silice. Cette stabilisation est démontrée par la réductibilité plus difficile des ions Fe(III), même si cette réduction conduit à une phase superficielle FeAl₂O₄ encore plus stable et éventuellement susceptible d'accueillir des ions Fe(I).

4 Test catalytique d'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène

Dans cette partie, nous présentons les différents aspects de la réaction d'oxydation catalytique du phénol par le peroxyde d'hydrogène en présence des catalyseurs au fer supporté sur alumine. Lors de ces tests catalytiques, et afin de comparer les catalyseurs entre eux, deux types de paramètres sont étudiés séparément : les caractéristiques du catalyseur et les paramètres de la réaction catalytique.

D'une part, nous avons étudié l'effet de la méthode de préparation, de la nature du sel précurseur de fer, du support utilisé et du solvant d'imprégnation, sur l'activité catalytique. D'autre part, pour un même catalyseur, l'influence de la masse de solide engagée, du rapport oxydant/polluant, du débit d'oxydant et de la température de réaction, a été étudiée pour mettre en évidence l'efficacité des solides aluminiques à base de fer pour cette réaction catalytique.

Outre la conversion du phénol, nous avons également examiné l'abattement de COT et le phénomène d'élution du fer, qui constituaient de sérieuses limitations pour les silices mésostructurées au fer décrites dans le chapitre III.

Remarque :

La conversion de phénol et l'abattement de COT sont lus sur l'axe de gauche des figures, tandis que le pourcentage d'élution du fer est lu sur l'axe de droite. Le pourcentage d'élution est calculé par rapport à la quantité de fer présente initialement dans le catalyseur.

4.1 Influence des conditions de préparation du catalyseur

L'influence, sur les résultats catalytiques, des conditions de préparation des solides, telle que la nature du sel d'imprégnation, la nature du support et la nature du solvant d'imprégnation, est présentée ci-après.

4.1.1 Nature du sel d'imprégnation

La Figure IV-24 présente les résultats des tests catalytiques obtenus en présence d'une alumine γ imprégnée par les précurseurs ferriques nitrate et citrate/NH₄. Les profils des deux courbes sont quasi identiques : la conversion du phénol est achevée en 45 min, tandis que l'abattement du COT augmente entre 30 et 60 min, avant d'atteindre un palier vers 70%.

Le taux d'élution du catalyseur $\gamma/\text{Cn}^e\text{-IsC}$ est très légèrement supérieur à celui du solide $\gamma/\text{N}^e\text{-IsC}$, tout au cours de la réaction.

Il est à noter que consécutivement à l'élimination du phénol, alors que le palier d'abattement de COT est en train d'être atteint, un maximum du taux d'élution est observé. La diminution ultérieure de ce taux d'élution, complexe à interpréter, sera examinée ultérieurement.

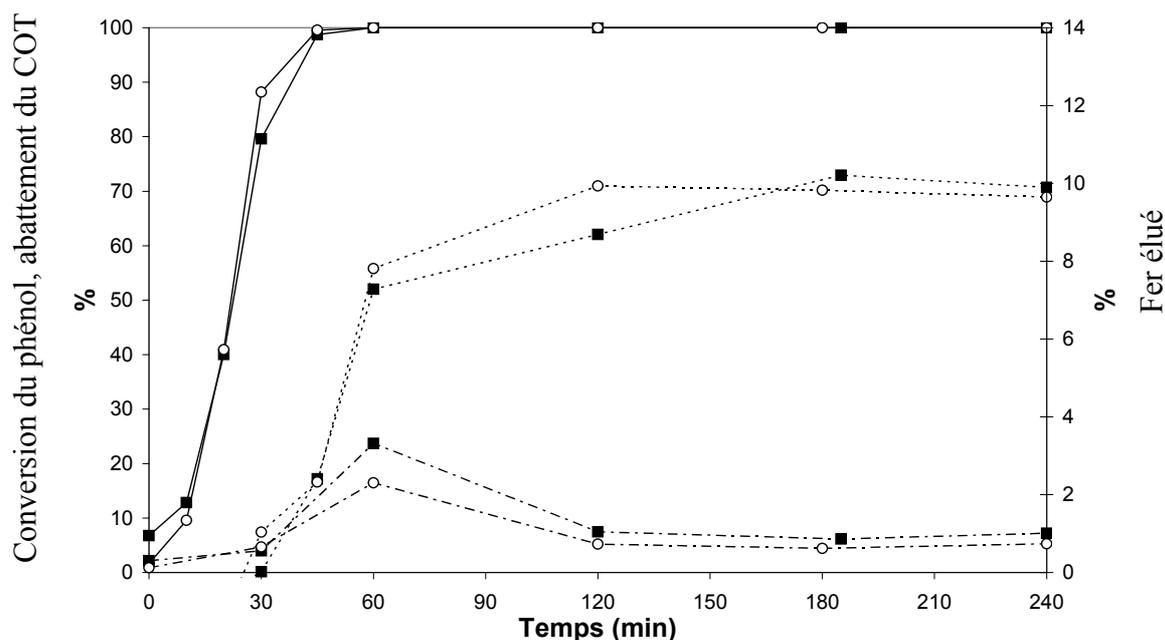


Figure IV-24 : Conversion du phénol (—), abattement du COT (· · · · ·) et taux d'élué du fer (---), 2^{ème} axe pour 400 mg d'alumine γ imprégnée par du nitrate de fer et calcinée, γ/N^e -IsC (o) et par du citrate de fer (\blacksquare) γ/Cn^e -IsC.

La Figure IV-25 est une comparaison des résultats des tests catalytiques effectués avec les alumines mésoporeuses obtenues à partir de deux précurseurs de fer différents. La principale différence résultant de l'utilisation du nitrate ou du citrate de Fe/NH₄, concerne la dispersion de la phase active, comme nous l'avons vu pour l'étude des silices au fer (chapitre III).

Pour ces deux catalyseurs (m/Cn^e -IsC et m/N^e -IsC), la conversion du phénol est sensiblement identique. Cependant, l'abattement du COT est plus rapide pour l'échantillon m/Cn^e -IsC que pour le solide m/N^e -IsC durant les deux premières heures de réaction, avant de conduire à un abattement identique en fin de réaction. De même, un taux d'élué plus élevé est observé pour le catalyseur m/Cn^e -IsC au cours des trois premières heures, ensuite, comme précédemment les taux d'élué deviennent comparables.

Cette différence d'activité peut être liée à la différence de surface spécifique des deux solides. En effet, la surface spécifique supérieure du catalyseur m/Cn^e -IsC ($S_{BET}=308 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) suffirait à expliquer la différence de réactivité.

Ces expériences tendent à montrer que l'utilisation d'un précurseur de type « chélate » ou « nitrate » n'a que peu d'influence sur la réactivité finale du catalyseur. Cette observation est en excellent accord avec les caractérisations de ces solides, où on conclut à la présence, dans les deux cas, d'une phase mixte (Fe,Al)₂O₃ très bien dispersée en surface, voire à la formation d'un aluminat de Fe(III) tout aussi bien dispersé.

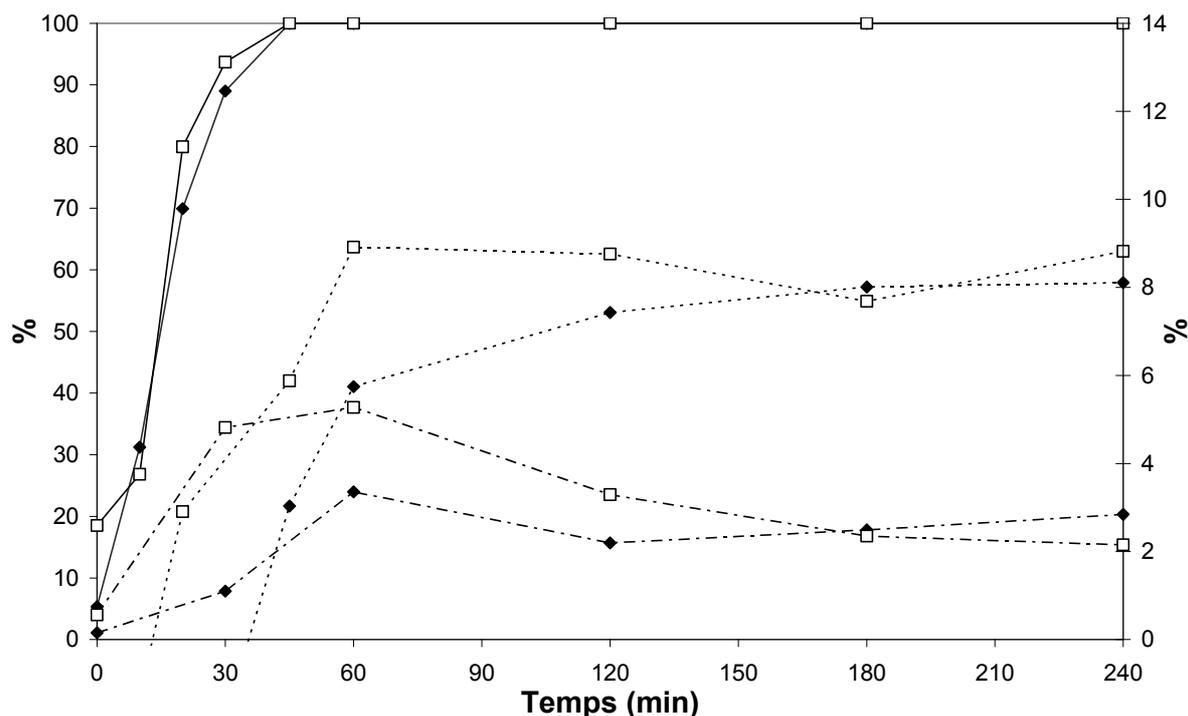


Figure IV-25 : Conversion du phénol (—), abattement du COT (· · · · ·) et taux de lixiviation du fer (-----, 2^{ème} axe) pour 400 mg d'alumine mésoporeuse imprégnée par du nitrate de fer et calcinée, (♦) m/N^e-IsC et par du citrate de fer, (□) m/Cn^e-IsC.

4.1.2 Comparaison de la nature du support aluminique

Les résultats catalytiques sur l'alumine γ et l'alumine mésoporeuse, imprégnées par du nitrate de fer (voie humide) et calcinées, sont comparés dans la Figure IV-26.

Pour le catalyseur mésoporeux m/N^e-IC, si la conversion du phénol présente un léger retard par rapport au solide imprégné sur alumine γ , l'évolution plus lente de l'abattement du COT est plus marquée. En ce qui concerne le taux d'éluion, le maximum pour γ /N^e-IC est bien plus visible.

La RTP de ces deux solides a montré que les espèces Fe(III) étaient légèrement mieux stabilisées sur support alumine γ que sur alumine mésoporeuse, où leur réduction en Fe(II) est un peu plus facile. On ne peut également pas exclure une influence des caractéristiques texturales du support alumine γ , qui, entre-autres, présente une plus grande porosité (texturale).

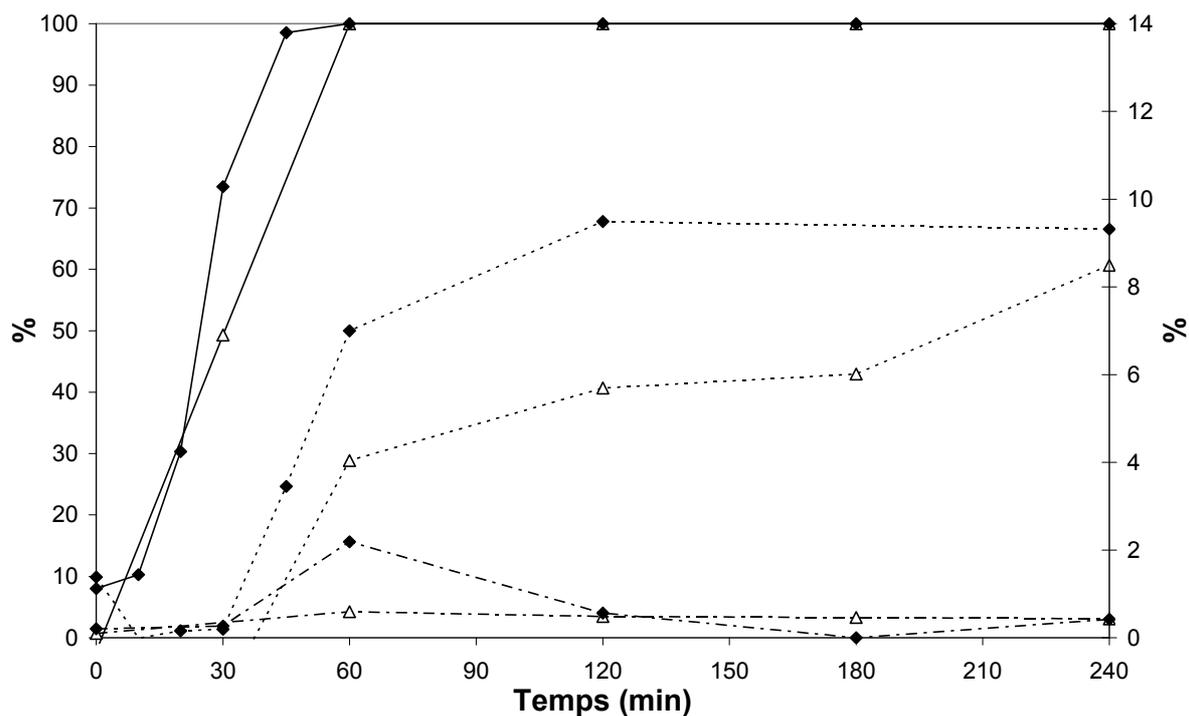


Figure IV-26 : Conversion du phénol (—), abattement du COT (.....) et taux de éluion du fer (-----, 2^{ème} axe) pour 400 mg de catalyseur préparé par imprégnation voie humide du nitrate de fer sur support aluminique gamma (♦) γ /N^e-IC et mésoporeux (Δ) m/N^e-IC.

La comparaison des propriétés des catalyseurs mésoporeux et gamma, préparés par imprégnation sèche de nitrate et de citrate de fer, est présentée respectivement dans les Figures IV-27 et IV-28.

Dans les deux cas, les catalyseurs mésoporeux (m/N^e-IsC et m/Cn^e-IsC) présentent une activité en conversion du phénol supérieure, mais un abattement du COT plus faible après 4h, ainsi qu'une éluion deux fois plus importante (bien que faible dans l'absolu, surtout par rapport à un support silicique) que pour le catalyseur supporté sur Al₂O₃- γ .

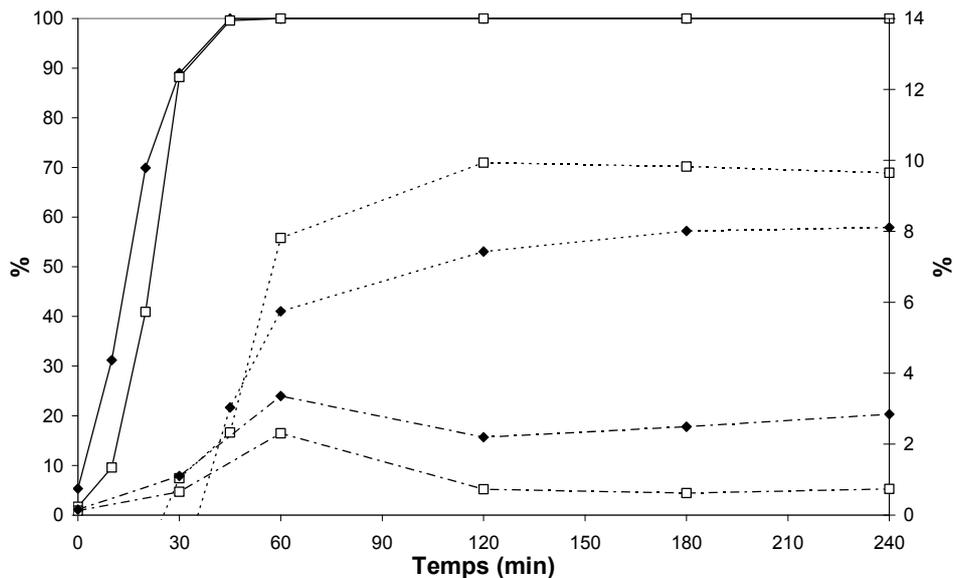


Figure IV-27 : Conversion du phénol (—), abattement du COT (.....) et taux d'éluion du fer (-----, 2^{ème} axe) pour 400 mg de catalyseur préparé par imprégnation sèche de nitrate de fer sur alumine γ , (\square) γ /N^e-IsC et mésoporeux (\blacklozenge) m/N^e-IsC.

L'abattement de COT plus rapide observé en présence du catalyseur m/Cn^e-IsC est à corréler avec une élution plus importante de la phase active, que dans le cas de son analogue préparé avec l'alumine γ (Figure IV-28).

La comparaison des résultats catalytiques des composites préparés par imprégnation sèche de nitrate en solvant éthanolique, permet de formuler les mêmes remarques (Figure IV-29).

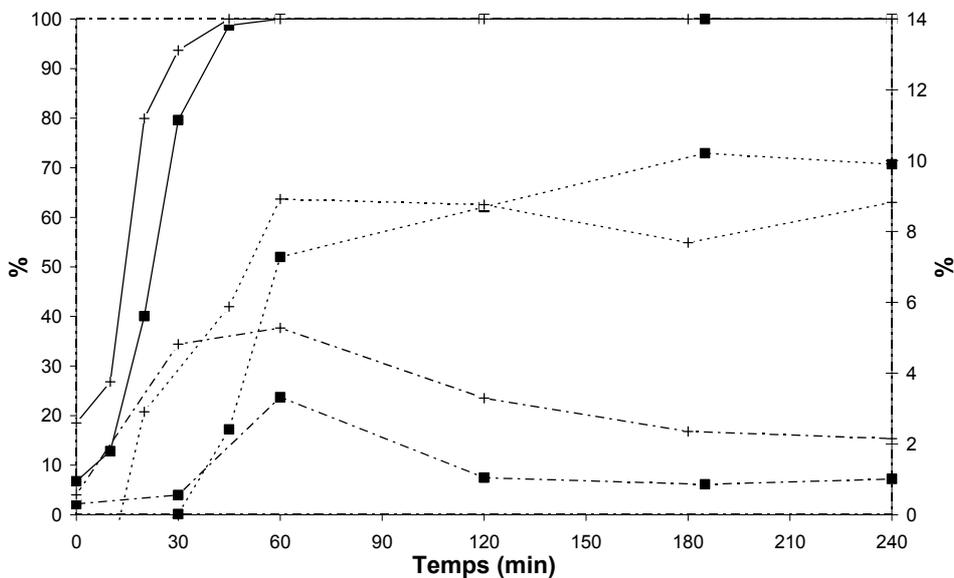


Figure IV-28 : Conversion du phénol (—), abattement du COT (.....) et taux d'éluion du fer (-----, 2^{ème} axe) pour 400 mg de catalyseur préparé par imprégnation sèche de citrate de fer sur alumine γ , (\blacksquare) γ /Cn^e-IsC et mésoporeux (+) m/Cn^e-IsC.

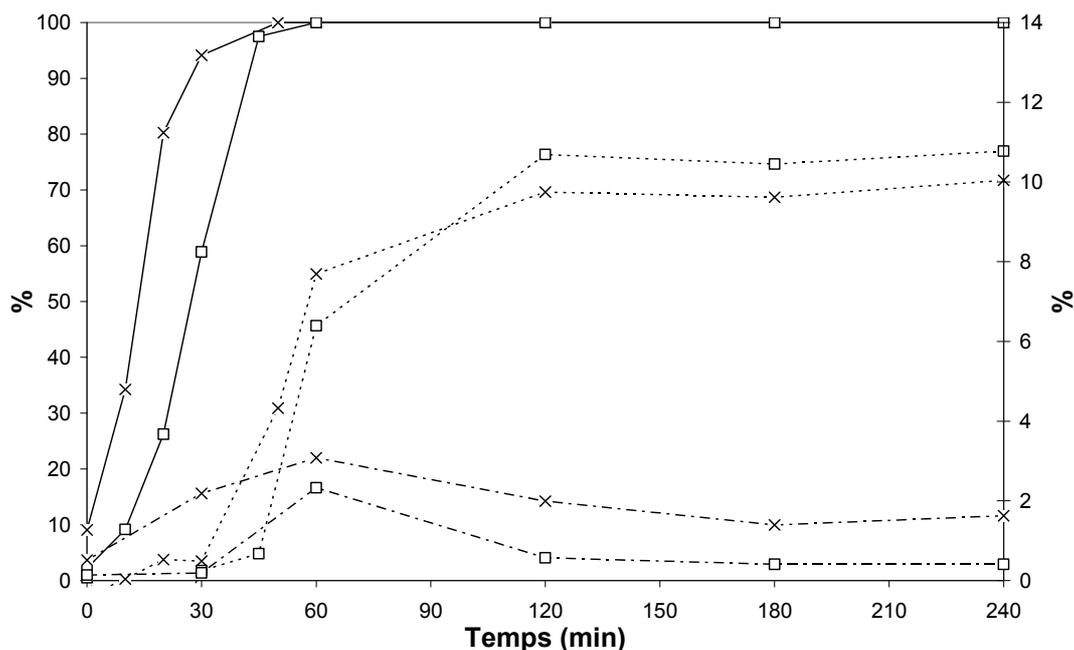


Figure IV-29 : Conversion du phénol (—), abattement du COT (· · · · ·) et taux d'éluion du fer (---, 2^{ème} axe) pour 400 mg de catalyseur préparé par imprégnation sèche de nitrate de fer sur alumine γ , (\square) $\gamma/\text{N}^{\text{E}}$ -IsC et mésoporeux (x) m/ N^{E} -IsC.

4.1.3 Comparaison des méthodes d'imprégnation

Pour rappel, deux modes d'imprégnation différents ont été utilisés pour la préparation des composites Fe/alumine (mésoporeux et gamma) : l'imprégnation voie humide et voie sèche de précurseurs de fer (nitrate et citrate), préalablement dissous dans le volume d'eau approprié. Cependant, étant donné la sensibilité de l'alumine mésoporeuse à l'hydrolyse, nous avons également préparé des catalyseurs aluminiques au fer, par imprégnation voie sèche des précurseurs dissous dans l'éthanol, et nous les avons comparé aux composites obtenus après imprégnation voie sèche (précurseurs dissous dans un minimum d'eau). Ces résultats sont présentés ci-dessous.

4.1.3.1 Méthode d'imprégnation : voie humide / voie sèche

Aucune différence significative n'est visible sur la Figure IV-30, présentant les résultats catalytiques de deux aluminas γ , imprégnées par le nitrate de fer en voie humide et voie sèche.

L'imprégnation par voie humide de nitrate de fer sur l'alumine γ conduit, *a priori*, à une dispersion suffisante des espèces fer, sans qu'il soit nécessaire d'introduire le précurseur de fer uniquement dans le volume poreux de l'alumine par imprégnation sèche.

Le mode d'imprégnation du précurseur de fer sur l'alumine γ (voie humide ou voie sèche) n'entraîne pas de modifications des propriétés texturales des deux composites Fe/Al₂O₃ gamma, et n'a pas d'effet spécifique sur leur comportement catalytique.

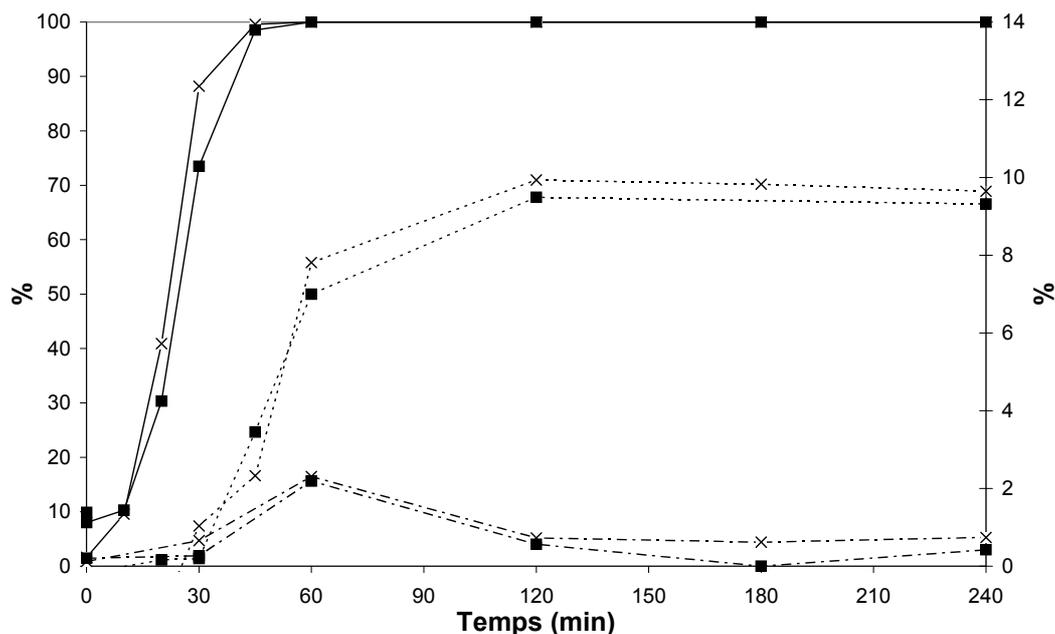


Figure IV-30 : Conversion du phénol (—), abattement du COT (.....) et taux d'éluion du fer (-----, 2^{ème} axe) pour 400 mg d'alumine γ imprégnée par le nitrate de fer, (x) en voie humide γ/N^e-IC et (■) voie sèche γ/N^e-IsC.

Contrairement à ce que l'on observe pour les imprégnations de nitrate de fer sur alumine γ, les résultats catalytiques obtenus avec les composites Fe/alumine mésoporeuse, dépendent bien du mode d'imprégnation utilisé (Figure IV-31).

En effet, une meilleure conversion du phénol, un abattement de COT plus rapide, ainsi qu'un taux d'éluion du fer plus élevé, sont observés pour l'alumine mésoporeuse imprégnée par du nitrate de fer par voie sèche (m/N^e-IsC).

Les meilleures propriétés texturales du catalyseur imprégné par voie humide m/N^e-IC ($S_{BET}=273 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $V_p=0,3 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ contre $212 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $V_p=0,24 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ pour le solide m/N^e-IsC) devraient lui assurer une meilleure activité, or ce n'est pas le cas. Ce fait peut être dû :

- soit à la meilleure dispersion du fer dans le catalyseur m/N^e-IsC imprégné par voie sèche.
- soit à un taux d'éluion du fer plus élevé que celui observé avec le solide imprégné par voie humide m/N^e-IC.

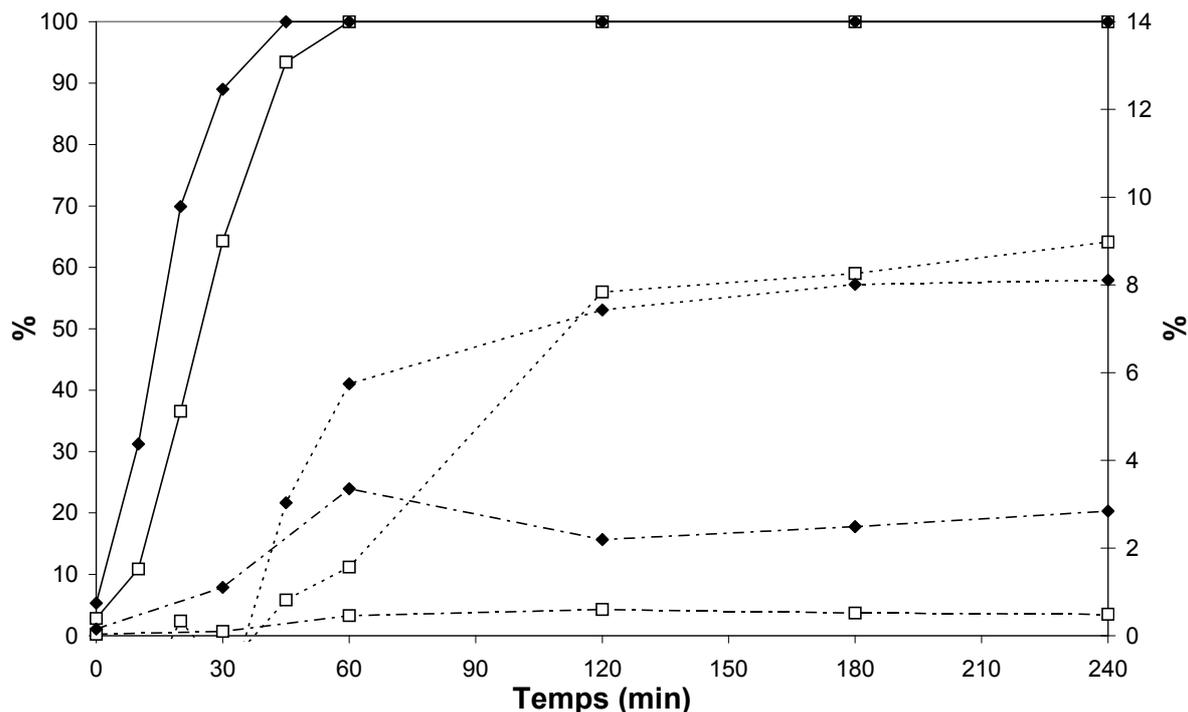


Figure IV-31 : Conversion du phénol (—), abattement du COT (.....) et taux d'éluion du fer (---, 2^{ème} axe) pour 400 mg d'alumine mésoporeuse imprégnée par le nitrate de fer par voie humide, (□) m/N^e-IC et (◆) voie sèche m/N^e-IsC.

4.1.3.2 Nature du solvant : imprégnation sèche de précurseurs de fer dissous dans un minimum d'eau ou d'éthanol

La nature du solvant, lors de l'imprégnation d'une alumine mésoporeuse par un précurseur de fer, va influencer les propriétés texturales du catalyseur résultant (Figure IV-32).

Nous avons vu que la surface spécifique et le volume poreux d'un composite Fe/Al₂O₃ mésoporeux sont conservés lors d'une imprégnation effectuée dans l'éthanol (voir § 3.5.2), alors que ce n'est pas le cas lorsque l'imprégnation s'effectue en solution aqueuse.

L'analyse des résultats présentés dans les Figures IV-32 et IV-33 indique que la stabilité du catalyseur vis-à-vis de l'éluion du fer n'est pas directement liée à la méthode de préparation mais à la nature (structure) du support aluminique.

L'hydrolyse partielle de l'alumine mésoporeuse est inévitable durant le test catalytique. Par ailleurs, l'hydrolyse partielle de cette alumine lors de la préparation du catalyseur par voie humide, contrairement à la voie sèche (sans hydrolyse), conduit à un catalyseur beaucoup plus résistant à une hydrolyse supplémentaire, lors de le catalyse. Il en résulte que, d'un point de vue uniquement catalytique, l'utilisation de l'imprégnation « voie sèche », aqueuse ou éthanolique, ne sera pas avantageuse pour la préparation d'un catalyseur

stable puisque les parois fragiles de l'alumine seront alors sensibles au premier solvant mis à son contact, c'est-à-dire lorsque la catalyse aura démarré.

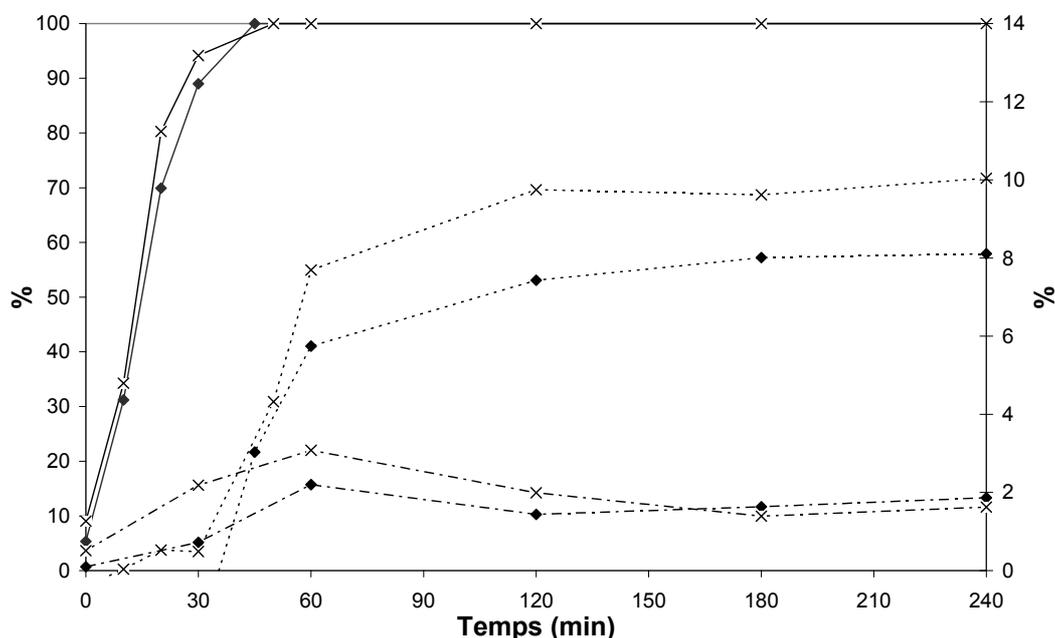


Figure IV-32 : Conversion du phénol (—), abattement du COT (.....) et taux d'éluion du fer (-----, 2^{ème} axe) pour 400 mg d'alumine mésoporeuse imprégnée par du nitrate de fer par voie sèche dans l'eau, (◆) m/N^e-IsC ou dans l'éthanol (x) m/N^E-IsC.

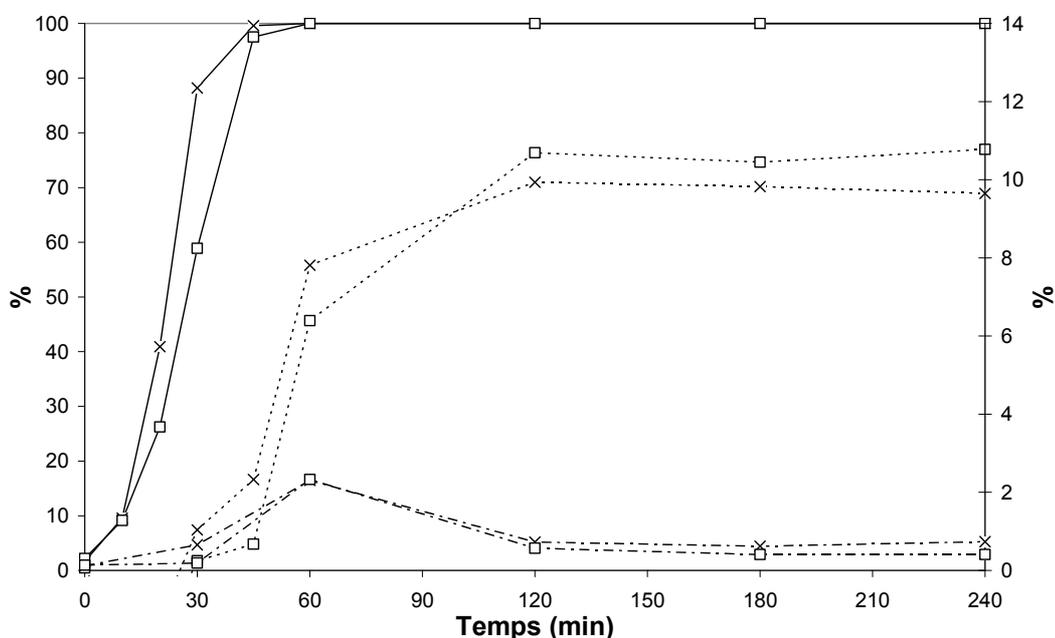


Figure IV-33 : Conversion du phénol (—), abattement du COT (.....) et taux d'éluion du fer (-----, 2^{ème} axe) pour 400 mg d'alumine γ imprégnée par du nitrate de fer par voie sèche dans l'eau, (x) g/N^e-IsC ou (□) dans l'éthanol g/N^E-IsC.

4.1.4 Réutilisation et stabilité des catalyseurs

Nous avons testé le comportement catalytique des composites Fe/Al₂O₃ γ et Fe/Al₂O₃ mésoporeux au cours de réactions successives.

4.1.4.1 Stabilité du catalyseur obtenu par imprégnation sur alumine γ

Le catalyseur γ /Cn^e-IsC a été réutilisé après un premier test catalytique de 4h. Le solide a été lavé au cours de plusieurs cycles de centrifugation-dispersion dans l'eau ultra pure, jusqu'à ce que le COT de la solution de décantation soit nul.

Lors de la réutilisation du catalyseur au cours d'un second cycle, les propriétés catalytiques, ainsi que le taux (très faible) d'éluion du fer, sont comparables (Figure IV-34).

Ces matériaux sont donc de bons catalyseurs d'oxydation du phénol puisqu'ils présentent une activité significative, ainsi qu'une grande stabilité.

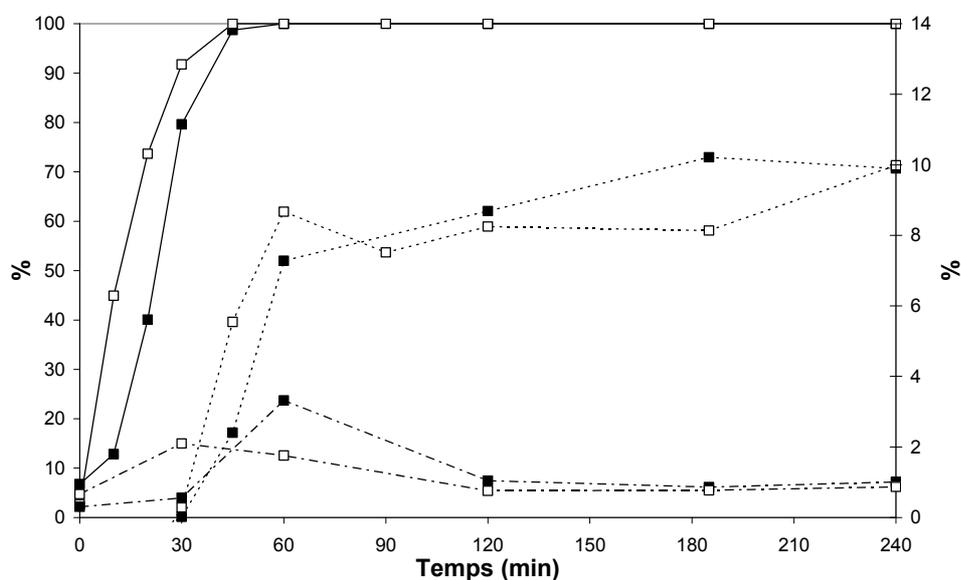


Figure IV-34 : Conversion du phénol (—), abattement du COT (.....) et taux d'éluion du fer (-----, 2^{ème} axe) pour 400 mg, puis 370 mg de catalyseur γ /Cn^e-IsC, au cours d'un premier test (■) puis d'un second test (□).

4.1.4.2 Stabilité du catalyseur obtenu par imprégnation sur alumine mésoporeuse

Nous avons montré que le composite Fe/Al₂O₃ mésoporeux le plus stable était celui qui a été préparé par imprégnation voie humide de nitrate de fer (m/N^e-IC). Ce composite a donc été sélectionné pour effectuer un test de stabilité, présenté dans la Figure IV-35.

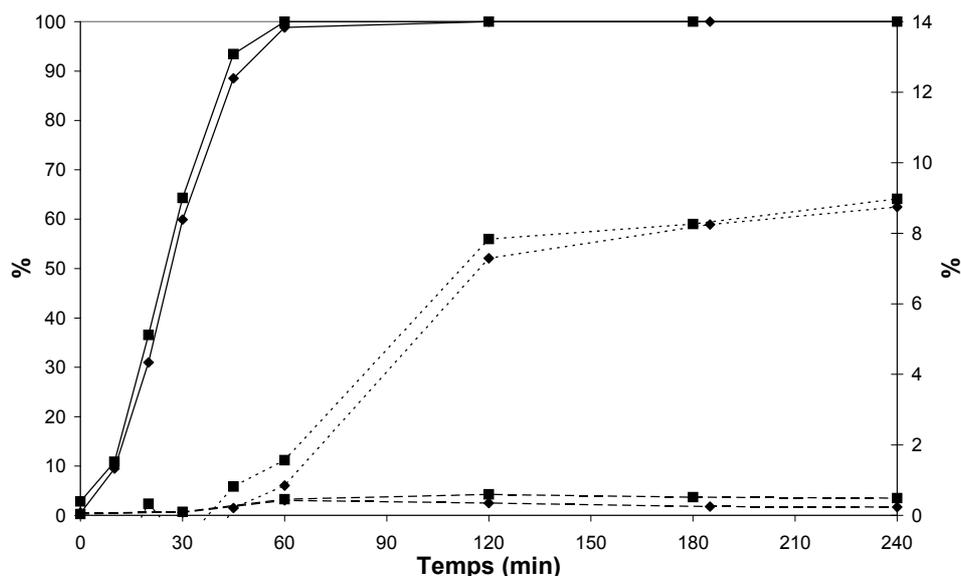


Figure IV-35 : Conversion du phénol (—), abattement du COT (· · · · ·) et taux d'éluion du fer (---, 2^{ème} axe) pour 400 mg, puis 357 mg de catalyseur m/N^c-IC au cours d'un premier test (■) puis d'un second test (◆).

Pour le composite m/N^c-IC, une bonne reproductibilité est remarquée en ce qui concerne la conversion du phénol et l'abattement de COT. L'éluion du fer reste toujours remarquablement faible.

4.1.5 Discussion à propos de la préparation des catalyseurs

L'éluion du fer observée lors d'un premier test catalytique pour les composites Fe/Al₂O₃ mésoporeux préparés par imprégnation sèche, n'est certainement pas définitive et n'est finalement pas due aux interactions fer-alumine, mais plutôt à la fragilité (en milieu aqueux) des parois amorphes du support. Ainsi, plusieurs tests catalytiques successifs devraient certainement permettre d'accéder à un régime d'éluion du fer stabilisé.

Il est important de noter que l'étude de l'éluion n'aura de sens que lorsqu'elle portera sur des catalyseurs ayant atteint ce régime de stabilité.

4.2 Influence des paramètres réactionnels

Etant donné les conclusions précédentes sur la stabilité des catalyseurs, l'étude de l'influence de certains paramètres réactionnels, tel que le débit et la quantité de peroxyde d'hydrogène, la masse de catalyseur engagée, la concentration relative polluant/oxydant ou la température de réaction, a été réalisée en présence de composites Fe/Al₂O₃ stables. Les catalyseurs obtenus par imprégnation voie humide de nitrate de fer sur alumine γ (γ /N^c-IC) et mésoporeuse (m/N^c-IC), ont donc été choisis pour cette étude.

4.2.1 Influence de l'oxydant H₂O₂

Cette expérience est réalisée afin de connaître l'effet de l'oxydant sur la vitesse de réaction et particulièrement sur l'abattement du COT (Figure IV-36).

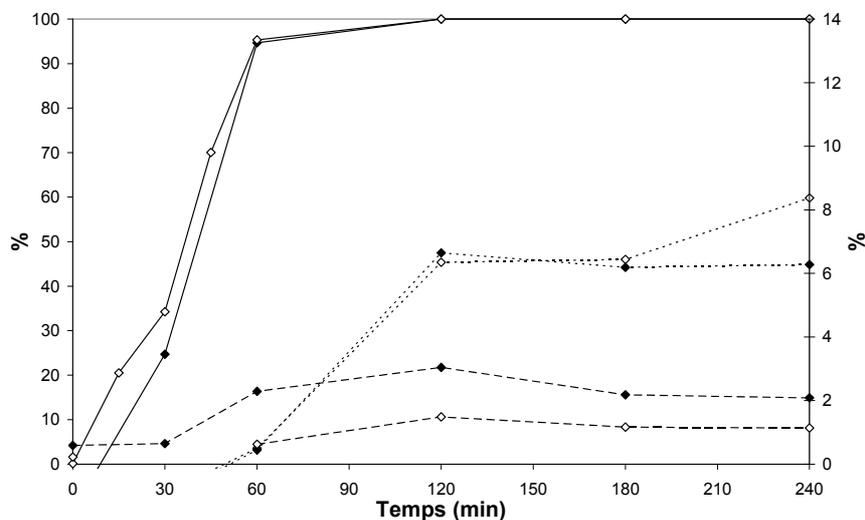


Figure IV-36 : Conversion du phénol (—), abattement du COT (·····) et taux de lixiviation du fer (---, 2^{ème} axe) pour 100 mg de catalyseur $\gamma/\text{Cn}^e\text{-IsC}$ en fonction d'un débit simple (◆) ou double (◇) de H₂O₂.

L'augmentation du débit d'introduction de H₂O₂ dans le milieu n'a pas d'effet significatif sur la conversion du phénol ou l'abattement de COT. Ce test confirme les résultats déjà obtenus au laboratoire (pour la production des radicaux hydroxyles par E. Guelou¹³). La réaction est d'ordre 0 par rapport à H₂O₂. Les quantités de fer élué sont du même ordre de grandeur (0,18-0,34 mgL⁻¹).

4.2.2 Influence de la masse de catalyseur engagée

Ces tests sont réalisés afin d'apprécier l'influence de la masse de catalyseur sur la vitesse de conversion du phénol, l'abattement de COT et l'éluion du fer (Figures IV-37 et IV-38).

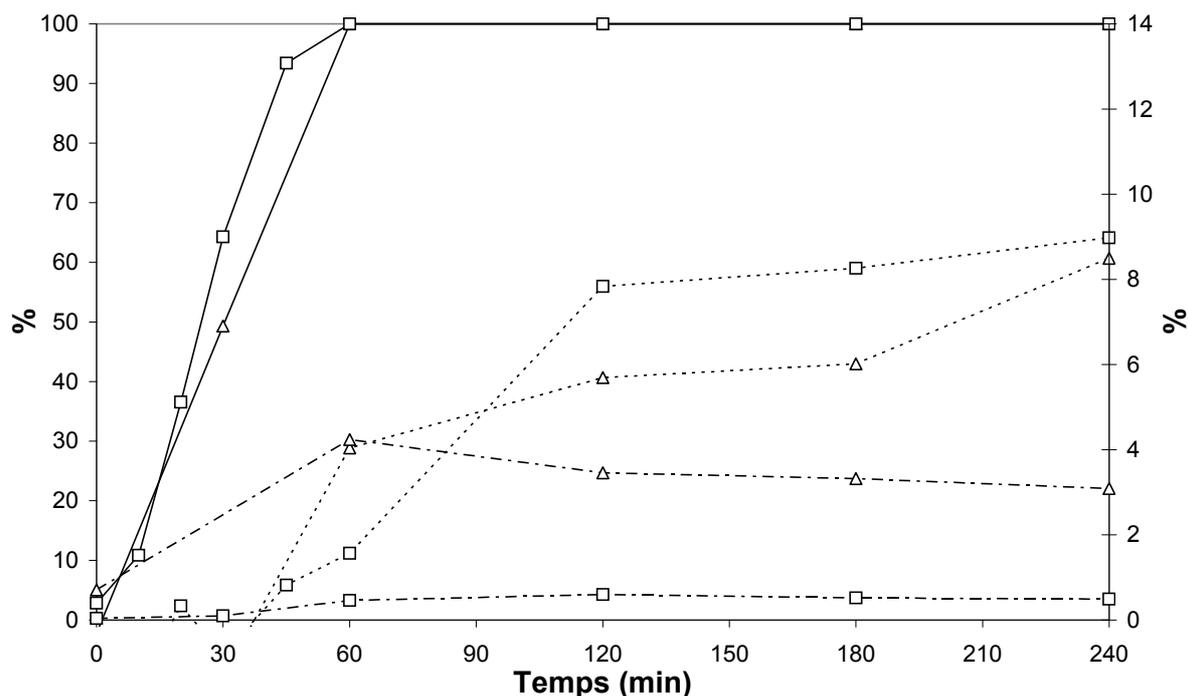


Figure IV-37 : Conversion du phénol (—), abattement du COT (.....) et taux d'élution du fer (---, 2^{ème} axe) du catalyseur m/N^e-IC en fonction de la masse de solide introduite, (Δ) 100 mg ou (□) 400 mg.

Pour les composites mésoporeux (m/N^e-IC) et gamma (Cn^e-IsC), le fait d'engager une masse plus importante de catalyseur dans le réacteur, se traduit par une augmentation de la conversion du phénol et du pourcentage d'abattement du COT (comparaison 0,1g/0,4g/1g).

En supposant que le catalyseur soit en régime d'élution stable, l'élution du fer dépend fortement de la quantité de fer introduite dans le milieu catalytique.

Le taux d'élution du fer est défini comme la quantité de fer élué sur la quantité de fer totale introduite dans le milieu. On observe qu'il est proportionnel à la masse de catalyseur engagé. En effet, la quantité de fer élué est constante dans les trois cas (

Tableau IV-6), environ 0,2 à 0,3 mg.L⁻¹. Le pourcentage d'élution en fin de réaction n'est donc pas lié à la quantité de fer introduite mais uniquement aux conditions de réaction. On peut donc confirmer l'hypothèse d'une élution par le phénol, ou plutôt par l'un de ses sous-produits d'oxydation réfractaire.

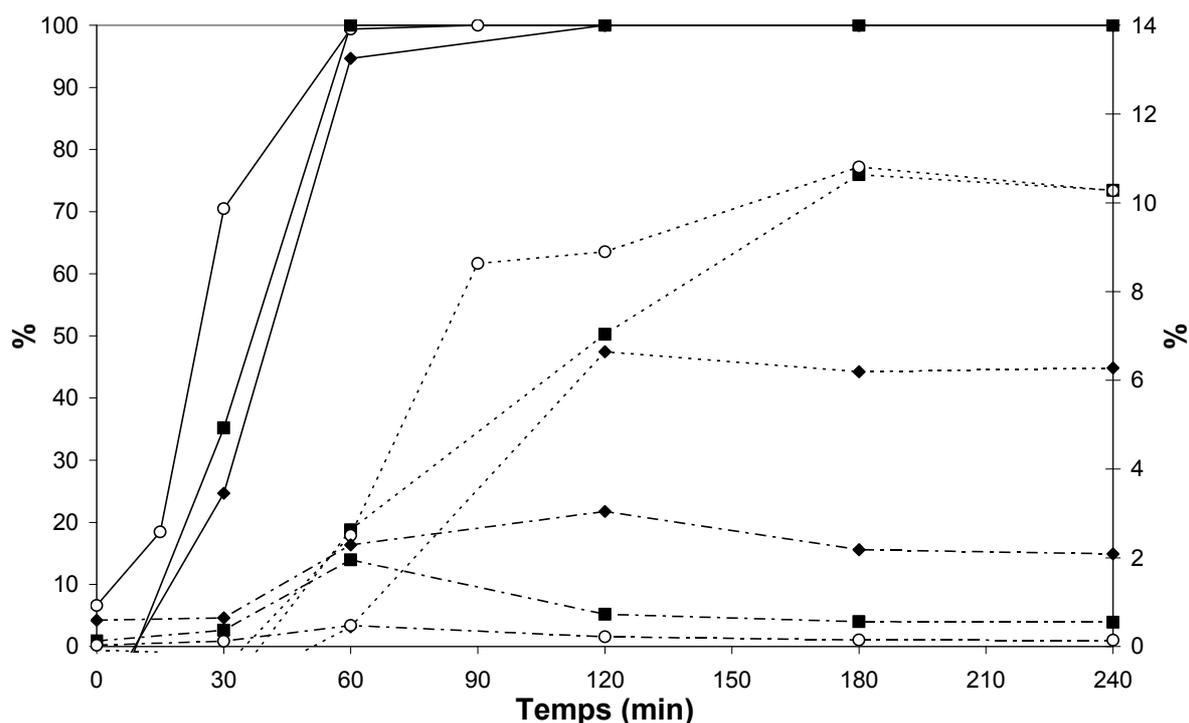


Figure IV-38 : Conversion du phénol (—), abattement du COT (· · · · ·) et taux d'élué du fer (-----, 2^{ème} axe) du catalyseur γ /Cn^e-IsC en fonction de la masse de solide introduite, (◆) 100 mg, (■) 400 mg ou (o) 1 g.

Tableau IV-6 : Taux d'élué et quantité de fer élué en fonction de la masse de catalyseur engagée.

Masse de catalyseur engagée (mg)	Taux d'élué à 240 min (%)	Elution à 240 min (mg.L ⁻¹)
100	2,09	0,339
400	0,55	0,356
1000	0,14	0,230

4.2.3 Influence de la concentration en polluant (et en oxydant)

Afin d'étudier l'influence de la concentration en polluant et en oxydant, la concentration de la solution de phénol et de peroxyde d'hydrogène ont été multipliées par 2, puis par 10, toujours pour 100 mg de catalyseur. Ces tests sont réalisés afin d'apprécier l'influence d'une augmentation du rapport quantité de polluant/quantité de catalyseur sur la conversion du phénol, l'abattement de COT, mais surtout sur l'élué du fer. Ceci a été réalisé dans le but de confirmer une relation entre la quantité de fer élué et la quantité du « sous-produit élué », dont la concentration est directement liée à la quantité de phénol introduite.

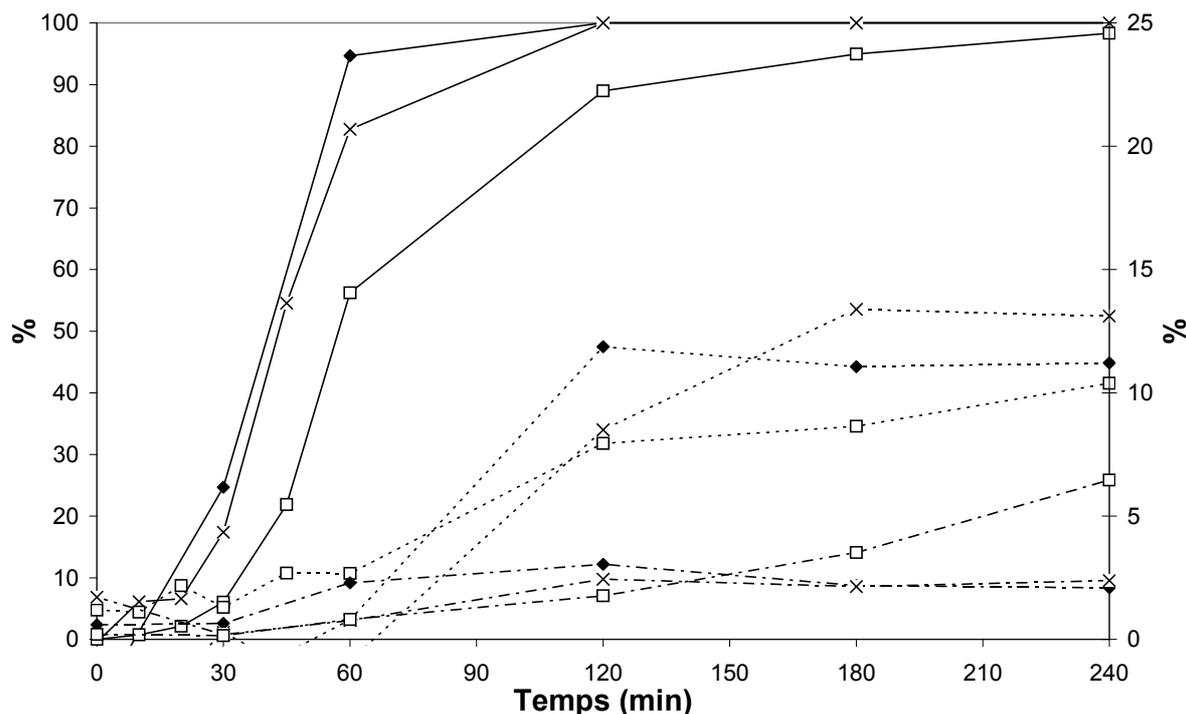


Figure IV-39 : Conversion du phénol (—), abattement de COT (.....) et taux d'éluion du fer (-----, 2^{ème} axe) du catalyseur $\gamma/\text{Cn}^e\text{-IsC}$ pour une concentration de la solution de phénol de (\blacklozenge) 0,5 mol.L⁻¹, (\times) 1 mol.L⁻¹ et (\square) 5 mol.L⁻¹.

Le maximum d'éluion régulièrement observé, n'est logiquement pas détecté lorsque la concentration est de 5 mol.L⁻¹. Dans ce cas, l'augmentation du taux d'éluion provoquée par l'augmentation de la quantité de phénol initiale tend à confirmer l'hypothèse d'une éluion par l'un des sous-produits d'oxydation du phénol.

L'analyse par HPLC permet de séparer et de quantifier la plupart des sous-produits de dégradation du phénol. Parmi ceux-ci, les agents complexants potentiels du fer sont le catéchol, l'acide oxalique et, à un moindre degré, les quinones. La dégradation de l'acide formique et acétique est effective et suivie par HPLC. Cependant la conversion de l'acide oxalique, dont le temps de rétention sur la colonne est très faible, n'a pu être observé, c'est pourquoi nous avons déduit qu'il pouvait être l'acide réfractaire responsable d'un abattement de COT non total. Nous avons donc essayé de dégrader cette molécule dans les mêmes conditions expérimentales que celles du test catalytique (ci-dessous).

4.2.4 Influence d'un produit de dégradation du phénol : l'acide oxalique

L'abattement de COT n'atteignant jamais 100%, une partie du carbone organique initial est encore présente dans le milieu réactionnel. L'acide oxalique est supposé être l'acide réfractaire responsable de ce carbone organique. Pour le vérifier, l'oxydation par H₂O₂ d'une solution d'acide oxalique (36 ppm de carbone) a été réalisée, dans les mêmes conditions de pression, de température et de rapport oxydant/carbone que pour l'oxydation du phénol.

Les caractéristiques de la colonne utilisée ne permettent pas de suivre l'évolution de la conversion de l'acide oxalique. Nous présentons uniquement l'abattement du COT et le taux de fer élué au cours de cette expérience (Figure IV-40).

La quantité de fer élué lors de cet essai est de 4,4 mg.L⁻¹, soit 26 % du fer initialement introduit dans le milieu réactionnel.

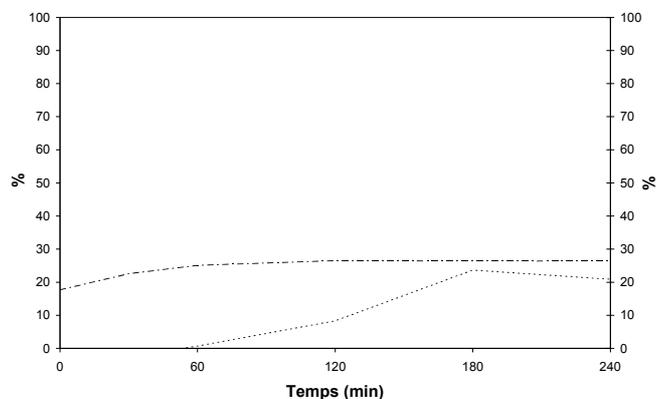


Figure IV-40 : Abattement du COT (.....) et taux d'élué du fer (-----, 2^{ème} axe) du catalyseur $\gamma/\text{Cn}^e\text{-IsC}$, lors de l'oxydation de l'acide oxalique par H₂O₂.

Le fer est donc élué en grande quantité par l'acide oxalique. Dès lors, il est clair que si le mécanisme de dégradation du phénol passe par la production d'acide oxalique, l'élué du fer sera importante.

4.2.5 Influence de la température

La Figure IV-41 présente les résultats de l'influence de la température de la réaction (25 et 40°C) sur les performances catalytiques du composite $\gamma/\text{N}^e\text{-IsC}$.

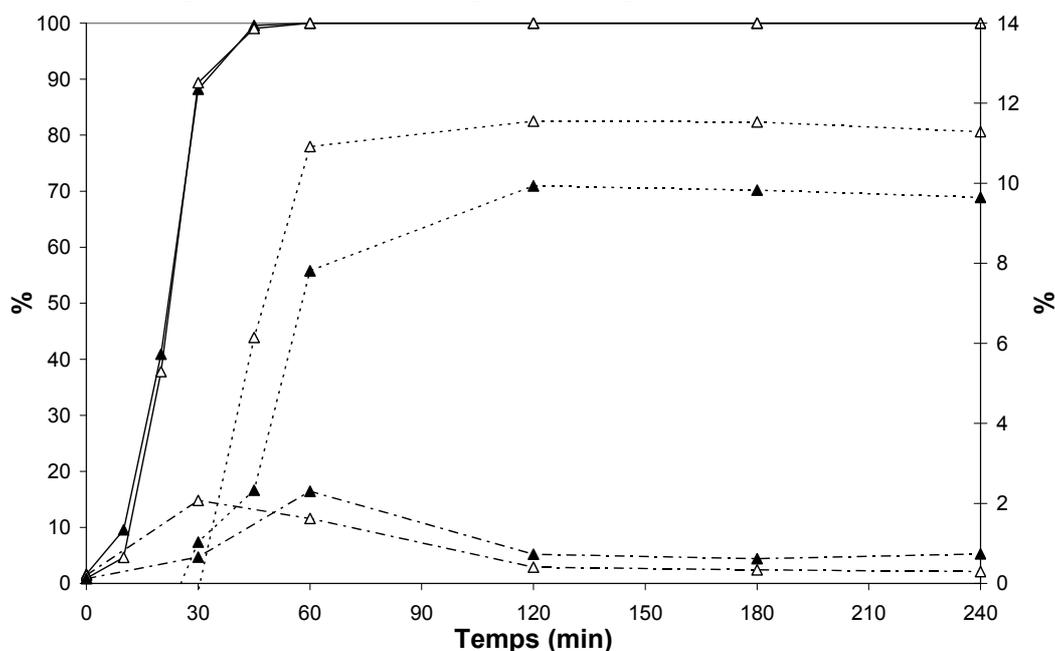


Figure IV-41 : Conversion du phénol (—), abattement de COT (.....) et taux d'élué du fer (-----, 2^{ème} axe) du catalyseur $\gamma/\text{N}^e\text{-IsC}$, (▲) à 25°C et (Δ) à 40°C.

Les résultats de la Figure IV-41 montrent que l'abattement de COT atteint 80 % à 40°C au lieu de 65% à 25°C.

En fin de réaction, l'éluion observée est très faible, quelle que soit la température du test, avec toutefois un maximum observé pour un temps de 30 à 60 min. Le déplacement du maximum est certainement lié à la formation plus rapide, à 40°C, de l'acide oxalique ou du composé intermédiaire complexant.

5 Conclusion

Dans ce chapitre, des phases composites de type Fe/alumine massique (γ) et Fe/alumine mésoporeuse ont été élaborées par différents modes d'imprégnation à partir de précurseurs de fer de type chélate (citrate/NH₄) ou conventionnels (nitrate).

Le but était de renforcer l'interaction entre les espèces fer et le support, afin de rendre la phase active plus résistante à l'éluion lors de l'oxydation catalytique du phénol par H₂O₂ en milieu aqueux. Nous avons en effet montré au chapitre 3 que l'interaction entre Fe₂O₃ (oxyde à caractère légèrement acide) et la silice mésoporeuse SBA-15 (caractère acide) n'était pas suffisante pour conduire à un catalyseur stable lors de l'oxydation catalytique du phénol (en raison de la formation d'intermédiaires réactionnels complexants vis-à-vis du fer). Un support amphotère de type alumine, dont le caractère basique est nettement plus prononcé que celui de Fe₂O₃, devrait donc favoriser une interaction de type acide-base plus marquée que dans le cas du support silicique, et ainsi conduire à une meilleure rétention des espèces fer (par exemple sous forme d'un oxyde mixte, pouvant être un aluminate de Fe(III)).

Dans ce travail, la préparation des composites Fe/alumine (mésoporeuse et gamma) repose sur l'imprégnation voie humide (grand volume) et voie sèche des précurseurs de fer, préalablement dissous dans le volume d'eau approprié. Cependant, la sensibilité de l'alumine (surtout mésoporeuse) à l'hydrolyse (résultats d'adsorption d'azote), nous a incité à utiliser un troisième protocole d'imprégnation par voie sèche dans l'éthanol.

Les résultats des analyses DRX et MET indiquent l'absence de particules d'hématite Fe₂O₃ isolées au sein des composites Fe/Al₂O₃ mésoporeux et gamma. En outre, l'analyse combinée EDX-MET confirme que le fer est réparti de manière homogène à la surface des différentes aluminas, suggérant la formation de plages d'oxyde mixte (Fe,Al)₂O₃ ou d'aluminate de Fe(III), de taille nanométrique et dispersées, résultant d'une réaction acide-base entre l'alumine et Fe₂O₃ vers 450°C. Ces résultats indiquent que c'est davantage la nature chimique du support (caractère basique), plutôt que sa structure, qui conditionne la formation des plages d'oxyde mixte ou d'aluminate de Fe(III).

Les caractérisations par RTP et par voltammétrie cyclique des différents composites confirment en effet la stabilisation de ces espèces contenant le fer sur le support alumine, par rapport à ce qui a été observé avec le support silicique.

Les aluminas imprégnées par le fer se sont révélées des catalyseurs particulièrement efficaces pour l'oxydation du phénol par H₂O₂ en milieu aqueux. Leur particularité réside

dans leur stabilité remarquable vis-à-vis de l'éluion, qui constitue l'inconvénient majeur des catalyseurs d'oxydation à base de métaux de transition et notamment de fer.

Un maximum d'éluion est régulièrement observé entre 30 et 60 min. Ce maximum correspond certainement à une libération des espèces fer au moment de la production de catéchol ou, plus vraisemblablement, d'acide oxalique (ou autres sous-produits d'oxydation du phénol chélatant du fer). Le fer est alors présent sous forme de complexes solubles d'oxalate de Fe^{II} ou Fe^{III}, la formule de l'anion dépendant du pH. La diminution de cette teneur en fer au cours du test catalytique est *a priori* surprenante. Cependant, au cours de son étude des catalyseurs au fer supporté sur charbon actif, A. Majesté-Labourdenne¹⁴ a émis l'hypothèse d'une ré-adsorption du fer sur la surface du support en fin de réaction. Dans notre cas, cette réadsorption permettrait au fer non complexé en solution, d'être redéposé sur la surface de l'alumine. Les espèces fer extraites du support, complexées par la matière organique, pourraient ainsi, au cours de la réaction se retrouver libres en solution et à nouveau échangées avec la surface de l'alumine.

Les alumines mésoporeuses éluent une quantité plus importante de fer lors du premier test catalytique. Elles sont donc ainsi stabilisées pour les ré-utilisations ultérieures. Il en résulte que la quantité totale de fer élué est proche de celle obtenue avec les alumines γ . Contrairement à l'alumine γ , les conditions de synthèse de l'alumine mésoporeuse en font un matériau un peu plus fragile, moins apte à être utilisé en catalyse d'oxydation en phase aqueuse tant que les parois minérales comportent des zones amorphes.

En conclusion, les performances de ces composites de type Fe/alumine se sont révélées particulièrement importantes, en tout cas beaucoup plus intéressantes que leurs analogues supportés sur silice. Contrairement à ces derniers, les espèces actives Fe(III), nettement plus fortement retenues en surface du support aluminique (plus basique que la silice), le sont à plus de 98% pendant la catalyse. Celle-ci est alors, contrairement au cas des supports siliciques, de type hétérogène, ce qui correspond au but recherché dans ce travail.

Notre recherche a ainsi permis d'avancer significativement dans la connaissance des solides composites, plus particulièrement dans le cas des espèces Fe(III) supportées sur oxydes poreux. Elle nous a surtout permis de proposer des catalyseurs remarquablement performants en catalyse d'oxydation en milieu aqueux.

6 Références bibliographiques

- ¹ S. Valange, J.L. Guth, F. Kolenda, S. Lacombe, Z. Gabelica, *Microp. Mesop. Mater.*, 35-36 (2000) 597.
- ² Z. H. Suo, Y. Kou, J. Z. Niu, W. Z. Zhang, H. L. Wang, *Applied Catalysis A: General* 148 (1997) 301.
- ³ C. Belver, M.A. Vicente, M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, *J. Mol. Catal. A*, 219 (2004) 309.
- ⁴ A.J. van Dillen, R.J.A.M. Terörde, D.J. Lensveld, J.W. Geus, K.P. de Jong, *J. Catal.*, 216 (2003) 257.
- ⁵ B.N. Shelimov, J.-F. Lambert, M. Che, B. Didillon, *J. Mol. Catal. A.*, 158 (2000) 91.
- ⁶ J. D. Henao, Bin Wen, W. M. H. Sachtler, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 2055.
- ⁷ A. F. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th Ed., Wiley, New-York, 1980, p 751.
- ⁸ P.H. Bolt "Transition Metal Aluminate Formation in Alumina supported Model Catalyst: High-energy Ion Beam Analysis of Interfacial Processes", thèse de doctorat, Université de Utrecht, Pays-Bas, 1994, pp 63.
- ⁹ Y. Kou, Z. Suo, H. Wang, *J. Catal.*, 149 (1994) 247.
- ¹⁰ Y. Kou, H. Wang, M. Te, T. Tanaka, M. Nomura, *J. Catal.*, 141 (1993) 660.
- ¹¹ Y. Kou, Z. Suo, J. Niu, W. Zhang, H. Wang, *Catal. Lett.*, 35 (1995) 279.
- ¹² R.-Y. Tang, S. Zang, C. Wang, D. Liang and L. Lin, *J. Catal.*, 106 (1987) 440.
- ¹³ E. Guelou, thèse de doctorat, Université de Poitiers (2003).
- ¹⁴ A. Majesté-Labourdenne, thèse de doctorat, Université de Poitiers (2000).

Conclusion générale et perspectives

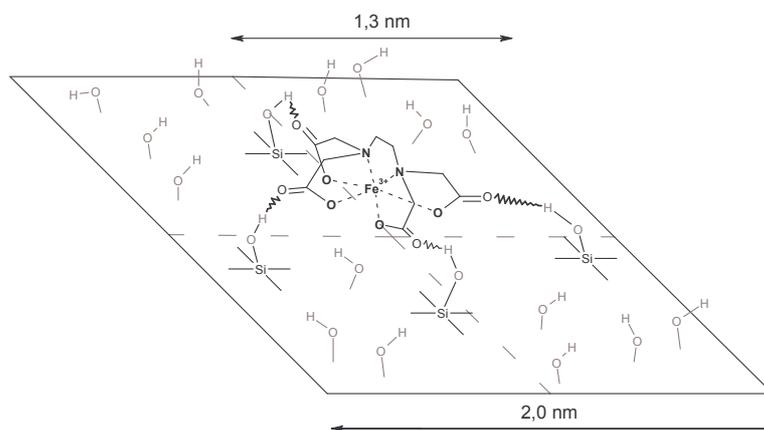
Conclusion générale et perspectives

Ce travail de recherche avait pour ambition d'apporter une contribution à l'élaboration de solides à porosité ordonnée, constitués de nanoparticules d'oxyde de fer de taille contrôlée, dispersées et en interaction forte avec divers supports poreux. La difficulté d'obtenir des particules d'oxyde de fer de taille nanométrique est en effet largement débattue dans la bibliographie. Dès lors, le contrôle de la nature, de la localisation, de la taille des particules d'oxyde de fer et surtout leur degré de dispersion sur le support constitue un enjeu majeur pour préparer des composites performants en catalyse hétérogène.

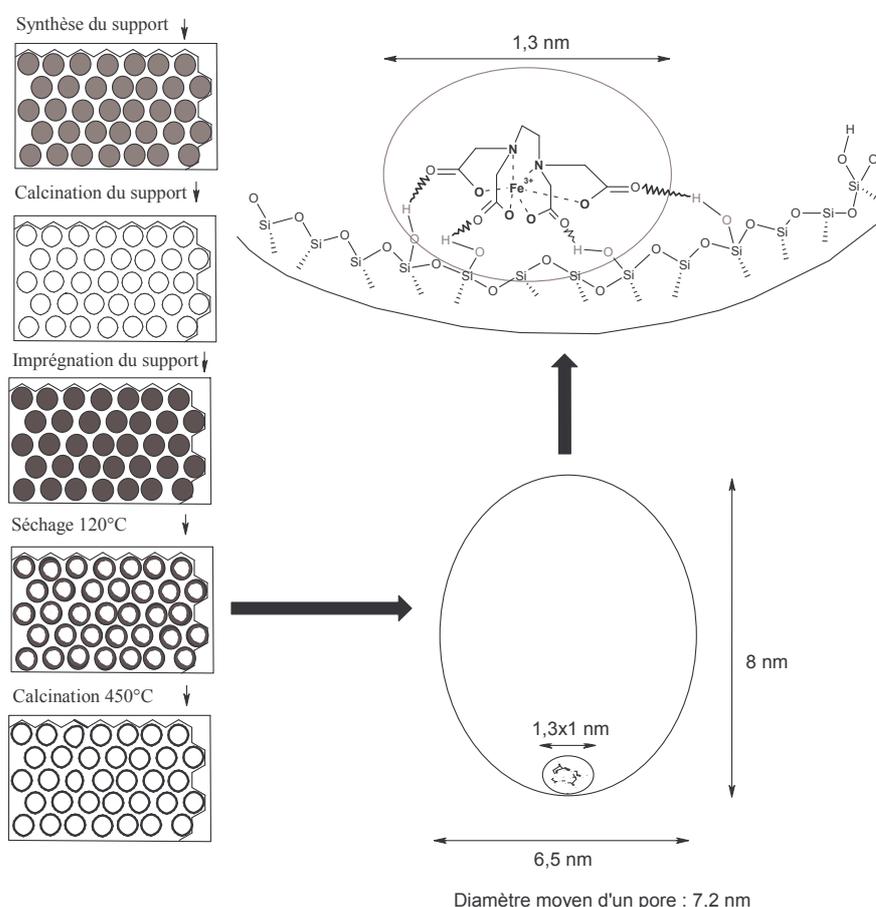
Les performances d'un catalyseur découlent directement de ses caractéristiques physico-chimiques intrinsèques et dépendent très étroitement de la méthode de préparation permettant d'édifier le solide catalytique. Pour que les sites actifs voisins au sein du catalyseur ne se saturent pas trop rapidement en réactifs adsorbés, il est donc essentiel de les disperser sur un support stable, inerte aux conditions de la réaction et possédant une grande surface spécifique. Il est également souhaitable que la phase active interagisse suffisamment avec la surface du support pour y rester dans un état de dispersion permanent. Respecter conjointement ces deux principes, nous a incité à choisir les silices et les alumines mésostructurées comme supports, et surtout, des précurseurs de phase active moins conventionnels que les sels de fer classiques, à savoir des complexes de type chélate (EDTA, citrate/ NH_4 et gluconate). Via une dégradation thermique spécifique et contrôlée, les chélates pourront libérer la phase active sous forme d'oxyde et la déposer progressivement dans les parois internes du substrat, où elles seront retenues suffisamment fortement pour éviter toute agglomération.

Cette voie originale nous a permis d'obtenir, dans le cas des composites Fe/SBA-15 préparés par imprégnation sèche des 3 complexes chélatés de fer, suivie de calcination en atmosphère oxydante, des particules de Fe_2O_3 dispersées dans la porosité de la silice et dont la taille peut-être ajustée en sélectionnant adéquatement la nature du chélate. Nous avons en effet montré que le chélate imprégné se disperse efficacement au sein de la silice aux endroits à forte courbure (effet de confinement), grâce aux interactions de type hydrogène entre l'anion organique et les silanols superficiels (figure ci-dessous).

Interaction par liaison hydrogène d'un chélate de fer avec la surface hydroxylée de la silice.



Cette interaction déstabilise rapidement les liaisons complexantes N-Fe et O-Fe, provoque l'ouverture du ligand et la libération des cations Fe^{3+} , qui se déposent en surface sous forme de particules de Fe_2O_3 , préférentiellement à l'entrée des micropores d'interconnexion de la silice SBA-15, où elles se stabiliseront plutôt à l'entrée des parois internes à forte courbure. Cet effet de confinement se manifeste de manière plus marquée avec les ligands plus volumineux tel le chélate Fe(III)/Na-EDTA. Nous avons désigné ce phénomène "d'effet de panier", en raison de la géométrie en pelote du complexe. Nous avons également montré que la taille des particules d'oxyde était régie par la géométrie des ligands chélates. Ainsi, le complexe Fe(III)/Na-EDTA, le plus volumineux de la série, est celui qui a généré, après calcination, des particules de Fe_2O_3 de très petite taille (sub-nanométrique), bien dispersées au niveau des micropores, où elles sont le plus fortement retenues.



Représentation schématique de l'élaboration d'un composite Fe/silice mésoporeuse et modèle d'interaction du chélate Fe(III)/Na-EDTA avec les silanols de la surface interne des canaux de la silice SBA-15.

Contrairement aux chélates qui conduisent, après décomposition, à des particules sub-nanométriques (cas du Fe(III)/Na-EDTA) ou nanométriques (cas du citrate/ NH_4 et du gluconate), le nitrate de Fe(III), se décompose très rapidement et génère, encore à basse température, des particules d'oxyde qui, faiblement retenues, commencent à s'agglomérer, par

effet de capillarité, pendant que le solvant d'imprégnation s'évapore par les deux extrémités ouvertes de chaque pore cylindrique. On obtient, en fin de processus, des particules d'environ 10 nm de diamètre, bouchant totalement mais ponctuellement les canaux (en moyenne, une particule par pore).

Si la stabilisation fine des particules d'oxyde dépend de leur taille et de la courbure sur support silicique, de façon plus générale, on s'attend à ce que cette interaction ne soit pas très forte dans l'absolu, vu que la différence d'acidité entre Fe_2O_3 (oxyde acide, légèrement amphotère) et SiO_2 (oxyde acide) n'est pas suffisamment grande.

On comprendra, dès lors, qu'au cours de l'oxydation du phénol par H_2O_2 en milieu aqueux, les particules de Fe_2O_3 seront exposées à une élution assez importante, essentiellement via une complexation, en milieu acide, par certains intermédiaires réactionnels, tels que le catéchol et surtout l'acide oxalique. La catalyse globale s'effectue alors partiellement en milieu homogène.

Ces composites pourraient toutefois être avantageusement utilisés dans des réactions d'oxydation sélective de composés organiques, puisqu'ils permettent, via une catalyse purement hétérogène, l'oxydation initiale du phénol en catéchol en l'absence de fer élué.

Afin de renforcer la rétention entre les espèces fer et le support poreux par réaction de type acide-base plus marquée, un support de type Al_2O_3 (oxyde à caractère fortement amphotère) a été privilégié pour l'élaboration de nouveaux composites de type $\text{Fe(III)/Al}_2\text{O}_3$. Nous avons choisi deux types de supports, l'alumine γ commerciale et l'alumine mésoporeuse, ainsi que deux précurseurs, un de type chélate (citrate de Fe(III)/NH_4) et un sel simple (nitrate de Fe(III)).

Les caractérisations structurales, morphologiques, chimiques (RTP) et électrochimiques (voltammétrie cyclique) de ces composites, ont mis en évidence la capacité des deux alumines à constituer d'excellents supports pour la dispersion extrêmement homogène du fer, sous forme de plages, soit d'oxyde mixte $(\text{Fe,Al})_2\text{O}_3$, soit d'aluminat de Fe(III) . Ces particules se forment dans tous les cas, indépendamment de la porosité du support ou du sel de Fe(III) précurseur. Ce résultat démontre que c'est essentiellement la nature chimique du support (groupements superficiels Al-OH , à caractère plutôt basique) qui est responsable de la formation des plages d'oxyde mixte ou d'aluminat de Fe(III) , phases qui, dès lors, montrent une stabilité et une dispersion semblable dans tous les cas. Seule leur réductibilité chimique en phase hétérogène à haute température (RTP), mais pas électrochimique (voltampérométrie cyclique en phase aqueuse à température ambiante) a pu les différencier d'une façon plus fine.

Ces composites se sont révélés d'excellents catalyseurs, remarquablement stables, pour l'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène en milieu aqueux. Les alumines mésoporeuses imprégnées par le fer sont, au cours de la première utilisation catalytique, un peu plus instables que leurs analogues de type gamma, en raison de leur sensibilité à l'hydrolyse (parois amorphes). Néanmoins, après plusieurs cycles, elles conduisent à des performances comparables. Ces catalyseurs nous ont donc permis d'améliorer de façon significative le procédé d'oxydation de composés organiques en phase aqueuse, puisque l'élution de l'espèce active est extrêmement limitée ($\leq 2\%$).

L'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de ce travail a conduit à de nouveaux solides pour lesquels la taille des espèces actives à base de fer a été contrôlée. Les voies originales d'élaboration mises en œuvre ont permis d'obtenir des particules sub-nanométriques ou nanométriques dispersées au sein de silices mésostructurées (SBA-15) et d'alumines à porosité ordonnée ou à porosité texturale ($\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$).

Néanmoins, pour les composites $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, la nature des espèces fer (oxyde mixte $(\text{Fe,Al})_2\text{O}_3$ ou aluminate de Fe(III)) doit être confirmée par des caractérisations fines spécifiques, permettant également l'identification des interphases (microscopie électronique à très haute résolution couplée à la microdiffraction électronique ou par perte d'énergie, RMN MAS ^{27}Al et ^{57}Fe , etc.).

Enfin, il est évident que ces matériaux devraient trouver des applications catalytiques dans d'autres domaines que l'oxydation en phase aqueuse. On peut penser par exemple :

- à la réaction de Fischer-Tropsch de préparation d'hydrocarbures liquides (carburants) à partir du gaz de synthèse, réaction actuellement prioritaire en raison de l'épuisement des ressources fossiles.
- à la réduction sélective d'oxydes d'azote
- à la synthèse de nanotubes de carbone, pour laquelle il est nécessaire, si on souhaite contrôler la taille des nanotubes obtenus, d'avoir des particules de fer de taille contrôlée à l'échelle nanométrique. En effet, les catalyseurs au fer classiquement utilisés pour cette réaction présentent des particules de fer de taille bien supérieure, avec une distribution relativement large.

AUTORISATION DE SOUTENANCE ACCORDEE

Poitiers, le 9 novembre 2006

Le Directeur de l'E.S.I.P.,



A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Bernard Legube'.

Bernard LEGUBE

Nouvelles stratégies d'insertion de particules d'oxyde de fer dans des mésostructures organisées, caractérisation et activité catalytique

Résumé :

Ce travail de thèse a pour but la synthèse de solides constitués de nanoparticules d'oxyde de fer de taille contrôlée, dispersées et en interaction forte avec des supports mésoporeux. L'originalité du travail consiste en un choix judicieux de précurseurs de fer : des complexes de type chélate. Via une dégradation thermique contrôlée, ils libèrent la phase active sous forme d'oxyde et la déposent sur les parois internes à forte courbure de la silice SBA-15 avec un degré de dispersion optimal. Ce phénomène de confinement, désigné "effet de panier", conduit après calcination à des particules de Fe_2O_3 , dont la taille est régie par la géométrie des chélates. Dans le cas des composites $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, le fer est très dispersé (plages d'oxyde mixte $(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_3$) et fortement stabilisé grâce à une bonne interaction acide-base avec le support. Ces composites sont d'excellents catalyseurs pour l'oxydation du phénol par H_2O_2 en milieu aqueux, puisque l'élution de l'espèce active est très limitée ($\leq 2\%$).

Mots clés :

Silice mésoporeuse SBA-15, alumine mésoporeuse, chélates de fer(III) dispersion, nanoparticules d'oxyde de fer, effet de confinement, oxydation du phénol.

New synthesis strategies of iron oxide nanoparticles into organized mesostructures, characterization and catalytic activity.

Abstract :

This work deals with the synthesis of solids containing iron oxide nanoparticles of controlled sized, well dispersed and in strong interaction with mesoporous supports. The originality of this thesis consists in a suitable choice of the iron precursor, namely chelate-type complexes. By a controlled thermal degradation, the iron chelate complexes release the active phase as iron oxide on the highly curved internal wall of the mesoporous silica SBA-15, with an optimal dispersion degree. This confinement effect, referred as "effet de panier", leads after calcination to iron nanoparticles, whose size is controlled by the geometry of the chelate complexe. In the case of $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mesoporous composites, iron is also highly dispersed (small mixed oxide $(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_3$ domains) and strongly stabilised by appropriate acid-base interaction with the support. These materials proved excellent catalysts for the phenol oxidation by H_2O_2 in aqueous medium, due to extremely low iron species leaching ($\leq 2\%$).

Key words :

SBA-15 mesoporous silica, mesoporous alumina, Fe(III) chelate precursors, dispersion, iron oxide nanoparticles, confinement effect, phenol oxidation.