

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJ
BOUIRA



FACULTE DES SCIENCES ET DES SCIENCES APPLIQUEES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER
Spécialité : Chimie
Option : Chimie durable et environnement

Présenté par :
Mme: Ben bouabdellah Salima
Melle: Abbas Malika

*Oxydation catalytique du phénol par le peroxyde
d'hydrogène sur les polyoxométallates*

Devant le jury d'examen composé de :

| | | |
|----------------------------------|---|------------|
| M ^{elle} IKHLEF Djamila | Maitre assistant, Université de Bouira | Président |
| M ^{me} MANSOURI Sadia | Maître de conférences, Université de Bouira | Rapporteur |
| M ^r CHEKNOUN Salem | Maitre assistant, Université de Bejaia | Examineur |
| M ^r HALOUANE Mourad | Maitre assistant, Université de Bouira | Examineur |

Soutenu le / / 2015

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein de la faculté des Sciences et des Sciences Appliquées de l'université Akli Moahand Oulhadj de Bouira en collaboration avec le laboratoire de Chimie Appliquée et de Génie Chimique (**LCAGC**) à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

Nous exprimons notre profonde gratitude à Monsieur **S. HOCINE**, Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou, pour nous avoir accueillies au sein de son laboratoire et d'avoir mis à notre disposition les moyens nécessaires à l'aboutissement d'une partie de ce travail.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance et nos remerciements à Madame **S. MANSOURI Epouse CHEKNOUN**, Maître de conférences à l'Université de Bouira, pour l'opportunité qu'elle nous a donné de découvrir le monde de la recherche dans un milieu scientifique très enrichi, qu'elle soit assurée de notre plus grand respect.

Mademoiselle **D. IKHLEF**, Maître assistant à l'Université de Bouira nous fait un grand honneur en présidant ce jury de mémoire, qu'elle trouve ici l'expression de notre profonde gratitude.

Nous exprimons nos profonds remerciements à Monsieur **S. CHEKNOUN**, Maître Assistant à l'Université de Bejaia pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury.

Nous tenons à remercier également Monsieur **M. HALOUANE**, Maître Assistant à l'Université de Bouira pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury.

Nous tenons à remercier **Mme F. Ben Akdi** qui a contribué directement aux résultats présentés dans ce manuscrit.

Je souhaiterais enfin à remercier mon mari qui m'a aidé à réaliser ce travail, qui m'a supporté ces deux dernières années.

Dédicaces

Avec l'aide de dieu on a pu réaliser ce modeste travail qu'on dédie :

A mon cher époux Rabah

A mes enfants Lylia, Rayan, Ania

A toute ma famille

Salima

A mes parents

A mon chère frère Mohamed Amine

A ma chère sœur Fatima

A ma cousine Souad

Malika

Sommaire

Dédicaces

Remerciements

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

I. Introduction générale.....01

Chapitre I :

Etude bibliographique sur le phénol et les propriétés catalytiques des HPA.

I. Le phénol et le traitement des effluent aqueux.....08

I-1 Les phénols.....08

I-2 Les propriétés physico-chimiques du phénol.....09

I-3 L'impact sur l'environnement.....09

I-2 Les Procédés de traitements des effluents aqueux.....10

I-2-1 Traitements physiques.....10

I-2-2 Traitements thermiques.....11

I-2-3 Traitements biologiques.....11

I-2-4 Traitements chimiques.....11

I-3 Les procédés d'oxydation chimique.....12

I-3-1 L'oxydation voie humide(OVH).....12

I-3-2 Procédés d'oxydation avancée (POA).....12

I-4 Catalyseurs utilisés dans les procédés d'oxydation avancée.....13

| | |
|---|----|
| II-Les polyoxométallates..... | 14 |
| II-1 Généralité..... | 14 |
| II-2 Définition et structure..... | 15 |
| II-2-1 Définition de l'hétéropolyanion..... | 15 |
| II-2-2 Structure de l'hétéropolyanion..... | 15 |
| II-2-3 Propriétés des polyoxométallates..... | 16 |
| a- Propriétés acides des polyanions..... | 17 |
| b-Propriétés redox des polyanions..... | 18 |
| c- Propriétés thermiques des hétéropolyanion..... | 18 |
| II-4 Application des polyoxométallates..... | 19 |
| II-5 Application d'hétéropolycomposé en catalyse..... | 19 |
| III-Conclusion..... | 20 |
| Références bibliographiques | 21 |

Chapitre II :

Préparation et caractérisation des catalyseurs

| | |
|---|----|
| II-1 Introduction..... | 25 |
| II-2 Synthèse des catalyseurs..... | 25 |
| II-2-1 Synthèse de l'hétéropolysel $(TBA)_4PMo_{11}VO_{40},x H_2O$ | 26 |
| II-2-2 Synthèse de l'hétéropolysel $(TBA)_4PMo_{11}MnO_{39},x H_2O$ | 27 |
| II-2-3 Synthèse de l'hétéropolysel $(TBA)_4PMo_{11}Fe , x H_2O$ | 28 |
| II- Caractérisation physico-chimique des catalyseurs..... | 28 |
| II-1 Analyse par spectroscopie infra-rouge..... | 29 |

| | |
|--|----|
| II-2 Analyse par spectroscopie UV-visible..... | 32 |
| II-3 Analyse par DRX..... | 34 |
| III- Conclusion..... | 35 |
| Références bibliographiques..... | 36 |

Chapitre III :

Oxydation catalytique du phénol par le peroxyde d'hydrogène

| | |
|---|----|
| III-1 Introduction..... | 39 |
| III-2 Oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène sur les catalyseurs PMo_{11}M | |
| III-2-1 Montage expérimental..... | 40 |
| III-2-2 Mode opératoire..... | 41 |
| III-2-3 Mise en régime stationnaire des catalyseurs..... | 42 |
| III-3 Effet de la composition chimique des hétéropolyanions sur leurs activités catalytique..... | 44 |
| III-4 Effet du rapport molaire $\text{PhOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ | 45 |
| III-5 Effet de la température..... | 46 |
| III-6 Effet de la masse de catalyseur..... | 47 |
| VI- Conclusion..... | 47 |
| Références bibliographiques..... | 48 |
| Conclusion générale..... | 50 |
| Annexe..... | 52 |
| Résumé..... | 57 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure I-1 : Les trois grandes structures d'HPA (a) Keggin,(b) Wells –Dawson,(c) Anderson..... | 15 |
| Figure I-2 : Structure de l'anion de Keggin | 16 |
| Figure II-1 : Spectre IR de $(TBA)_4PMo_{11}VO_{40}$ | 30 |
| Figure II-2 : Spectre IR de $PMo_{11}Mn$ | 31 |
| Figure II-3 : Spectre IR de $PMo_{11}Fe$ | 31 |
| Figure II-4 : Spectre UV de $(TBA)_4PMo_{11}VO_{40}$ | 32 |
| Figure II-5 : Spectre UV de $(TBA)_4HPMo_{11}MnO_{39}$ | 33 |
| Figure II-6 : Spectre UV de $(TBA)_4PMo_{11}FeO_{39}$ | 33 |
| Figure II-7 :Diffractogramme de $PMo_{11}Fe,PMo_{11}Mn$ et $PMo_{11}V$ | 33 |
| Figure III-1 : Dispositif expérimental de montage de teste catalytique utilise dans la Réaction d'oxydation de phénol..... | 40 |
| Figure III-2 : Evolution de la conversion du phénol en fonction du temps a Tr=50°C, PH=3,4,PHoH/H ₂ O ₂ = 1/16 sur $PMo_{11}V$ | 42 |
| Figure III-3 : Evolution de la conversion du phénol en fonction du temps a Tr=50°C, PH=3,4 ,PHoH/H ₂ O ₂ = 1/16 sur $PMo_{11}Mn$ | 43 |
| Figure III-4 : Evolution de la conversion du phénol en fonction de temps a Tr=50°C, PH=3,4 ,PHoH/H ₂ O ₂ = 1/16 sur $PMo_{11}Fe$ | 43 |
| Figure III-5:Evolution de la conversion du phénol en fonction du temps sur les catalyseurs TBAPMo ₁₁ M (M=V,Fe,Mn)..... | 44 |

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau I-1 : propriétés physico-chimique du phénol..... | 09 |
| Tableau II-1 : Les principales bandes IR des HPA..... | 30 |
| Tableau II-2 : Les principales bandes UV des HPA étudiés..... | 32 |
| Tableau II-3 : Les paramètres de maille des heteropolycomposes PMo_{11}M (M=Fe, V, Mn)..... | 35 |
| Tableau III-1 : Condition opératoires de l'oxydation du phénol par H_2O_2 | 44 |
| Tableau III-2 : Effet de rapport molaire $\text{PHOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ sur la conversion du phénol sur le catalyseur $\text{TBAPMo}_{11}\text{V}$ à $T_r=50^\circ\text{C}$ et $\text{PH}_{3,4}$ | 46 |
| Tableau III-3 : Effet de la température sur la conversion du phénol sur le catalyseur $\text{TBAPMo}_{11}\text{V}$ à $\text{PH}=3,4$ et $\text{PHOH}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/16$ | 46 |
| Tableau III-4 : Effet de la masse de catalyseur sur la conversion du phénol sur le catalyseur $\text{TBAPMo}_{11}\text{V}$ à $T_r=50^\circ\text{C}$ et $\text{PH}=3,4$ | 47 |

INTRODUCTION GENERALE

La pollution de l'eau par les composés organiques est causée principalement par une forte industrialisation qui rejette différents polluants toxiques dans l'environnement. Comme la plus part des polluants, les polluants phénoliques sont très nocifs. Ils se trouvent dans les effluents de nombreuses industries, telle que l'industrie chimique, pétrochimique, pharmaceutique, celle des pesticides, du textile, du papier et beaucoup d'autre secteurs.

Les effluents aqueux pollués par la matière organique provenant de l'industrie chimique et de l'activité agricole sont très peu biodégradables du fait de la grande concentration en polluants. Ces derniers sont les plus fréquemment rencontrés dans le milieu naturel comme les rivières, les fleuves, les eaux marines, les rejets industriels, les effluents urbains et même dans les nappes phréatiques qui sont contaminées.

Plusieurs technologies sont utilisées pour l'élimination des polluants organiques industriels basés sur des traitements biologiques, physiques et chimiques. Les procédés biologiques sont longs et très couteux ; ils demandent une bonne résidence des micro-organismes (incubation) pour dégrader la matière organique. Les procédés physiques comme la floculation, la précipitation, l'adsorption sur charbon et les techniques d'osmose sont très peu utilisés vu le cout du matériel demandé pour ces techniques et les faibles rendements obtenus.

Les procédés d'oxydation catalytique en phase aqueuse semblent apporter une solution efficace et moins couteuse. Sur ce principe les chercheurs ont étudié l'activité catalytique de divers type de catalyseurs dans la réaction d'oxydation du phénol en milieu aqueux. Ils ont montré que le taux de conversion du phénol dépend des conditions opératoires, de l'agent oxydant et de la composition des catalyseurs utilisés lors de la réaction.

Cette étude a comme objectif de préparer, caractériser des catalyseurs polyoxométallates de type Keggin et d'évaluer leur propriétés catalytiques en utilisant une réaction modèle d'oxydation de phénol par le peroxyde d'hydrogène.

Le présent mémoire se compose de trois chapitres et une conclusion :

- ❖ Le premier chapitre fait état des connaissances concernant la pollution phénolique et le traitement des effluents liquides contenant des polluants organiques comme molécule modèle le phénol. Ainsi, nous présentons un aperçu bibliographique sur les différents catalyseurs utilisés dans cette réaction. Une attention particulière sera portée sur les polyoxométallates.
- ❖ Le deuxième chapitre détaille les différentes synthèses des polyoxométallates utilisés et leurs caractérisations physico-chimiques.
- ❖ Le troisième chapitre est axé sur les performances catalytiques des polyoxométallates dans la réaction d'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène. Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés.
- ❖ Finalement, les conclusions en sont tirées.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. LE PHENOL ET LE TRAITEMENT DES EFFLUENTS AQUEUX

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

1. Le phénol

Le terme « phénol » regroupe un ensemble de molécules benzéniques hydroxylées diversement substituées et de ses homologues supérieurs (méthylphénols (crésols), diméthylphénols (xylénols), nitrophénols, chlorophénols, etc.).

Les phénols sont des substances organiques très répandues dans notre environnement et présentent une toxicité élevée pour de nombreuses espèces. Les principales sources d'émission de phénol dans la troposphère sont les rejets automobiles, la combustion du bois et les rejets industriels. Mais ils sont aussi trouvés dans l'atmosphère de manière plus discrète par la fabrication et l'utilisation de produits chimiques comme les résines, les désinfectants, les insecticides ou fongicides. Les phénols sont aussi formés dans l'atmosphère par des réactions photochimiques d'alkyl benzène en phase gazeuse [1].

1.1. Propriétés physico-chimique du phénol

Le phénol est un composé aromatique ayant une masse molaire de 94 g/mol. Il a été choisi comme polluant organique modèle car il contient un cycle aromatique et une fonction -OH comme de nombreux polluants organiques des eaux mais conserve une structure relativement simple. Sur le tableau (I.1) est enregistré quelques propriétés physico-chimiques du phénol [2, 4].

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques du phénol

| Propriété | Grandeur |
|-------------------------|-------------------------------|
| Masse atomique relative | 94,11 g |
| Masse volumique | 1,07 g/cm ³ à 20°C |
| Point d'ébullition | 181,75°C |
| Point de fusion | 40,8°C |
| Tension de vapeur | 0,2 Pa à 20°C |
| Limite d'explosivité | 1,3 - 9,5 % Vol |
| Solubilité dans l'eau | 82 g/l |
| pKa | 9,9 |

1.2. Leur impacts sur L'environnement

La pollution des eaux par les composés organiques est un problème qui se pose fréquemment à nos jours, les phénols sont relativement persistants et récalcitrants à la biodégradation et beaucoup plus difficiles à dégrader que des nombreux autres contaminants organiques. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

Dans l'atmosphère, les vapeurs du phénol sont plus lourdes que l'air et forment des mélanges explosifs sous l'effet de la chaleur. Le phénol s'oxyde à l'air et ce processus d'oxydation est accéléré par la lumière [05]. Une partie des vapeurs du phénol est lessivée par la pluie [06]. La présence de phénol dans le sol porte des changements de

sa nature, le phénol est rapidement adsorbé /résorbé, il est aussi oxydé par les microorganismes (biodégradation microbienne) ou il est entraîné dans les eaux ou volatilisé dans l'air [07]. Dans le milieu aquatique, le phénol est plus lourd que l'eau et tend à se déposer. Il se dissout lentement et même dilué continu de former des solutions toxiques. [08] Il a été détecté dans les eaux de surface, les eaux souterraines [09,10], eaux de pluie, les effluents industriels et les eaux de ruissellement urbaines.

2. Procédés de traitement des effluents aqueux

Certains polluants organiques sont très stables et donc difficiles à dégrader, d'autres ne se dégradent que partiellement et conduisent, au cours de leur traitement, à des composés intermédiaires très stables pouvant avoir un effet plus toxique que les polluants de départ [11].

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

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

2.1. Traitements physiques

Les traitements physiques utilisent des techniques séparatives pour éliminer les solides en suspension, les liquides non miscibles ou des polluants organiques dissous. Les méthodes physiques sont nombreuses telles que la décantation, la sédimentation, la filtration, la flottation, l'extraction et l'adsorption. Les traitements physiques présentent l'avantage d'être basés sur des principes simples mais leur inconvénient réside dans le fait que leur application se restreint à un simple déplacement de la pollution d'un milieu à un autre [12].

2.2. Traitements thermiques

Le procédé thermique le plus employé industriellement est l'incinération. Cependant, ce procédé est très couteux et reste limité au traitement d'effluents fortement concentrés en matières organiques. L'inconvénient de cette technique est qu'elle génère en plus des déchets solides (cendres), des fumées toxiques contenant des NO_x et des SO_x.

2.3. Traitements biologiques

Les procédés biologiques ont plusieurs avantages par rapport aux traitements physiques dont : la capacité à traiter une large gamme de concentration de contaminants, de pH, de température, des vitesses de réaction élevées, et une haute spécificité des micro-organismes pour leur substrats [13,15] mais leur durée est longue.

2.4. Traitement chimiques

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

Les deux principaux types de procédés d'oxydation sont : les procédés d'Oxydation Voie Humide (OVH) et les Procédés d'Oxydation Avancée (POA). Dans le premier cas, c'est l'oxygène moléculaire qui est employé comme oxydant alors que dans le second, les agents oxydants peuvent être l'ozone, le peroxyde d'hydrogène ou des espèces activées par des rayonnements. Le procédé POA en présence du peroxyde d'hydrogène sera détaillé dans le cas du phénol dans ce chapitre.

3. Procédés d'oxydation chimique

3.1. Oxydation Voie Humide (OVH)

Parmi les différents procédés d'oxydation chimique, les procédés d'Oxydation Voie Humide (OVH ou WAO pour Wet Air Oxidation) apparaissent comme des techniques de choix pour le traitement des eaux usées à forte teneur en composés toxiques et peu biodégradables. Ces procédés peuvent être subdivisés en trois catégories : l'Oxydation Voie Humide Thermique (OVHT), l'Oxydation Voie Humide Supercritique (OVHS) et l'Oxydation Voie Humide Catalysée (OVHC). Cette dernière est particulièrement adaptée pour la dépollution phénolique. L'emploi de catalyseurs permet d'améliorer l'efficacité des procédés OVH avec des modes opératoires plus doux et donc des systèmes plus attractifs économiquement.

3.2. Procédés d'Oxydation Avancée (POA)

En règle générale, les techniques de traitement de l'eau reposent principalement sur les phénomènes d'oxydation. Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) se sont avérés très appropriés pour le traitement des effluents contenant des composés réfractaires, toxiques ou non-biodégradables. Ces techniques capables de minéraliser des polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles utilisent des oxydants plus réactifs que l'oxygène (tels que l'ozone, le peroxyde d'hydrogène etc.). Ces procédés restent restreints au traitement des effluents dilués et qui ne nécessitent pas l'apport de grande quantité d'agent oxydant [16] à cause de leur coût élevé [17]. Une large gamme de procédés d'oxydation avancée est disponible :

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

4. Catalyseurs utilisés dans les Procédés d'Oxydation Avancée

Sur le plan environnemental : les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) se présentent aujourd'hui comme une alternative aux méthodes classiques devenues inefficaces pour éliminer des polluants organiques persistants. La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu aqueux d'entités très réactives et très oxydantes, les radicaux hydroxyles OH^\bullet . L'oxydation catalytique du phénol par H_2O_2 comme agent oxydant est l'une des techniques de traitement efficaces pour les composés organiques en solution aqueuse. En effet, divers catalyseurs ont été utilisés dans cette réaction, à savoir les oxydes mixtes de titane et de zinc en présence de MnO_2 , les oxydes mixtes $\text{SrTi}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}_2$ ou encore du fer dopé à l'oxyde de titane [18]. Des silices méso poreuses type SBA-15 ont été également utilisées pour la photo dégradation du phénol en présence du fer ou de l'oxyde du fer [19].

D'autre type de catalyseurs ont été testés en oxydation du phénol comme les polyoxovanadates [20] les titanosilicates [21] et les polyoxométallates [22-23].

II. LES POLYOXOMETALLATES

1. Généralités

Les polyoxométallates notés « POMs » forment une famille de substances ioniques non toxiques et non odorantes. Ils sont composés d'hétéropolyanions (HPAs), de contre-ions (protons, alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition, cations organiques) et de molécules d'eau d'hydratation. La structure des HPA est dite structure primaire et celle du polyoxométallate est notée structure secondaire. Cette dernière dépend de la nature du contre-ion et du degré d'hydratation [24]. Le premier polyoxométallate fut synthétisé en 1826 par Berzelius [25]. Il s'agit du 12-phosphomolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_3 \text{PMo}_{12} \text{O}_{40}$. Leur définition comme hétéropolyanions n'a été proposée qu'en 1862. Depuis, ce type de composés en raison de leurs propriétés acides et oxydo-réductrices (à la fois en solution ou à l'état solide) fait l'objet d'une attention particulière dans des domaines d'applications variés : ils servent au dosage de l'acide urique du cholestérol, en Biochimie, leurs sels sont utilisés en Médecine dans le traitement des patients atteints du Sida. Ces dernières décennies, les POMs sont utilisés en catalyse aussi bien en milieu homogène qu'en milieu hétérogène [26], Plusieurs chercheurs ont étudié en détail la synthèse et les propriétés des polyoxométallates [27-31].

2. Définition et structure

2.1. Définition des polyoxométallates

Les polyoxométallates sont des clusters d'oxygène avec au moins deux métaux différents. L'hétéropolyanion a pour formule générale $(\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y)^{n-}$ ($x \leq m$), où :

X: atome central ou hétéroatome.

M: atome addenda ou élément principal.

Deux cas se présentent suivant la nature de M:

$\text{X} = \text{Si}^{\text{IV}}, \text{Ge}^{\text{IV}}, \text{P}^{\text{V}}$ et As^{V} dans le cas où $\text{M} = \text{Mo}^{\text{VI}}$.

$\text{X} = \text{Si}^{\text{IV}}, \text{Ge}^{\text{IV}}, \text{P}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{V}}, \text{B}^{\text{III}}$ ou un élément de la première série de transition dans le cas

où $\text{M} = \text{W}^{\text{VI}}$.

2. 2. Structure de l'hétéropolyanion

Le choix de l'atome X comme atome central ainsi que le métal M comme atome addenda est très large. Suivant le rapport X/M/O, un grand nombre de structures différentes peut être obtenu (Figure I.1).

*Structure de KEGGIN $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ (1934) [32]

*Structure de DAWSON $\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}^{n-}$ (1954) [33]

*Structure d'ANDERSON $\text{XM}_6\text{O}_{24}^{n-}$ (1937) [34]

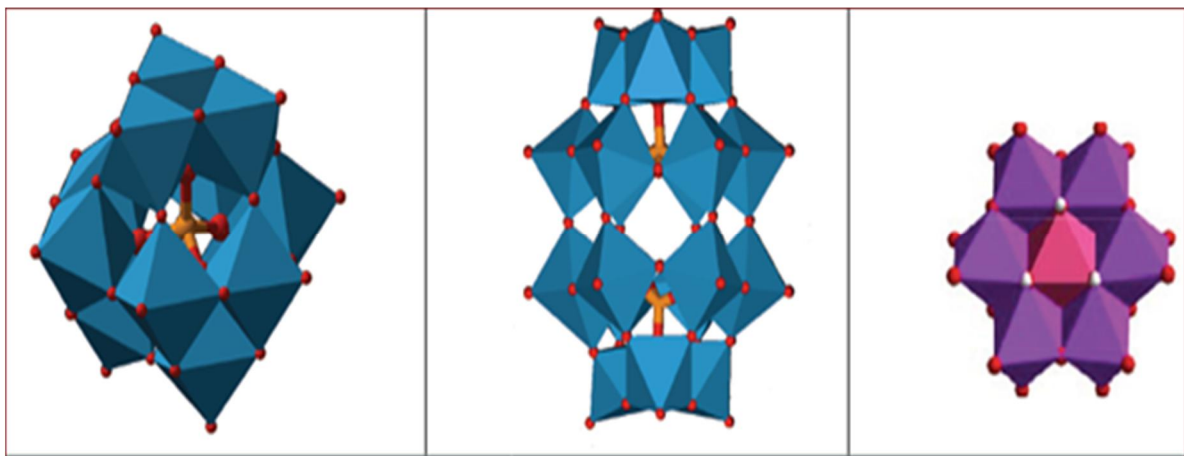


Figure I.2 :Les trois grandes structure moléculaires d'HPA,(a)Keggin,(b)Anderson,(c)Dawson.

Les HPAs dont les applications se développent le plus, sont ceux dont la structure se rapporte à celle dite de Keggin. Dans ce qui suit on se limitera à une présentation des hétéropolyanions de type Keggin.

La structure de l'anion de Keggin peut être décrite à partir d'un tétraèdre central $(XO_4)^{x-8}$ entouré de douze octaèdres MO_6 en quatre groupes de trois octaèdres MO_6 . Trois octaèdres MO_6 forment par mise en commun d'arrêtes un groupement M_3O_{13} , les groupements M_3O_{13} ainsi formés sont assemblés par mise en commun de sommets.

Dans cette structure, on distingue 4 types d'oxygène:

- 4 oxygènes O_a communs au tétraèdre central XO_4 et à 3 octaèdres MO_6 partageant les arrêtes. Ils assurent la liaison entre l'hétéroatome X et 3 atomes métalliques d'un groupement M_3O_{13} .
- 12 oxygènes O_b communs à 2 octaèdres partageant un sommet assurant la liaison M-O-M entre deux groupements M_3O_{13} .
- 12 oxygènes O_c communs à 2 octaèdres partageant une arrête assurant la liaison M-O-M à l'intérieur d'un groupement M_3O_{13} .
- 12 oxygènes O_t chacun est lié par une double liaison à un atome métallique M.

Les oxygènes O_b et O_c sont des oxygènes pontants tandis que les oxygènes O_t sont des oxygènes terminaux. (Figure I. 2).

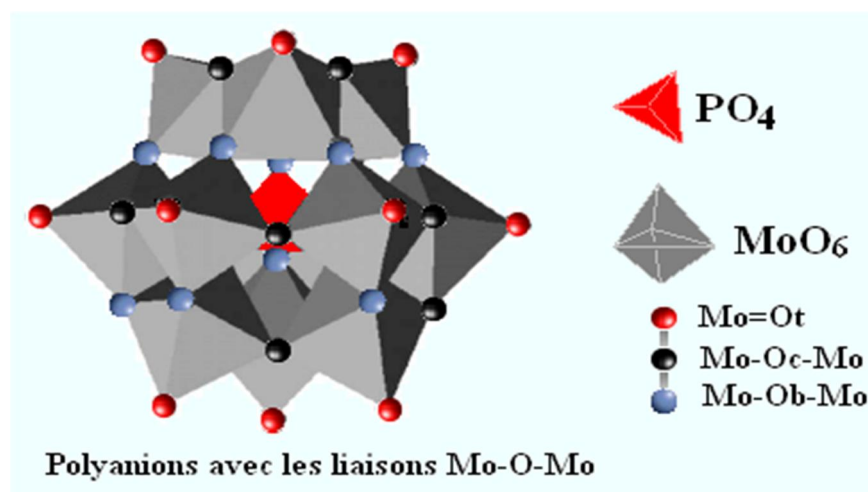


Figure. I. 2 : Structure de l'anion de Keggin.

3. Propriétés des polyoxométallates

Les polyoxométallates ont des masses molaires élevées allant de 2000 à 4000 g/mol et des degrés d'hydratation importants (13-15 H₂O). Parmi les diverses classes structurales des hétéropolyanions, les HPAs de type Keggin [35], ont été largement employés comme catalyseurs aussi bien dans des systèmes homogènes que dans des systèmes hétérogènes ; vu leurs propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices [36-40].

La stabilité des HPAs en solution dépend de l'acidité du milieu et de leur concentration. A l'état solide, leur stabilité dépend de la nature de ses constituants. Le moins stable se décompose à partir de 350°C.

3.1. Propriétés acides des hétéropolyanions

❖ Acidité de Bronsted

Les acides des polyoxométallates sont très solubles dans l'eau et dans des solvants polaires contrairement à ceux des oxydes métalliques correspondants. Les hétéropolyacides de type Keggin sont des acides protoniques plus forts que les acides minéraux habituels (HCl, HNO₃...). Par exemple, l'hétéropolyacide H₃PMo₁₂O₄₀ montre une dissociation complète en solution acide. Il s'agit principalement d'une acidité de Bronsted, cette forte acidité est dû à la dispersion de la charge négative sur tous les atomes d'oxygènes du polyanion.

Les propriétés acides sont en fonction des éléments constituant le polyanion et sont liée à la charge totale de l'anion [41], par contre à l'état solide c'est très difficile de déterminer l'acidité des HPAs avec les techniques classiques.

❖ Acidité de Lewis

Les cations métalliques constituant potentiellement des sites acides de type lewis, il existe une relation entre le caractère acide et le pouvoir polarisant du cation, plus il est électropositif plus l'acide est plus fort [42].

3.2. Propriétés redox des hétéropolyanions

Les propriétés oxydo-réductrices des hétéropolycomposés dépendent comme leurs propriétés acides de la nature de l'atome central, de l'atome addenda et du contre-ion.

En solution, les HPAs contenant Mo (VI) et V (V) ont des potentiels de réduction élevés. Le pouvoir oxydant croît en général dans l'ordre : $W < Mo < V$ pour les hétéropolycomposés contenant ces éléments [43].

A l'état solide, les propriétés oxydo-réductrices dépendent de la nature de l'entité polyanionique et de celle du contre-ion. Le pouvoir oxydant des HPA à l'état solide a été évalué à partir de la vitesse de leur réduction par H_2 et CO sur des composés organiques [44].

3.3. Propriétés thermiques

La décomposition structurale est un problème majeur de la catalyse par les polyoxométallates, dans certains cas elle empêche la commercialisation du procédé basé sur ces catalyseurs en raison de leur courte durée de vie.

Selon les conditions opératoires d'une réaction, la stabilité structurale peut être compromise soit par la température élevée nécessaire pour activer une molécule stable comme les alcanes, soit par l'atmosphère de la réaction (généralement réductrice).

La stabilité d'un hétéropolyanion dépend :

- ❖ du type de contre-ion.
- ❖ de sa structure (Keggin, Dawson, Anderson ...)
- ❖ du nombre des atomes addendas.

Les hétéropolyanions sont des composés fortement hydratés (de 30 molécules d'eau à 4°C) et sous l'effet de l'augmentation de la température, deux types de molécules d'eau peuvent être éliminés :

- ❖ L'eau de cristallisation (l'eau d'hydratation).
- ❖ L'eau de constitution formée par les protons de l'acide avec les atomes d'oxygènes du polyanion.

L'eau de cristallisation est éliminée entre 30 et 200°C [45], alors que le départ de l'eau de constitution s'enregistre entre 250 et 400-450°C avec la décomposition de l'HPA en oxydes métalliques [45].

4. Applications des polyoxométallates

Les applications des hétéropolyanions sont basées sur leurs propriétés uniques ; ils présentent des capacités de taille, de masse, transferts d'électrons et de protons, stabilité thermique, labilité de l'oxygène du réseau et l'acidité de Brønsted élevée. Les HPAs sont utilisés dans différents domaines de la chimie. Une de leurs utilisations les plus anciennes est en chimie analytique et clinique.

La capacité des POMs de coaguler des protéines et de précipiter des molécules organiques, rend ces derniers très utiles pour la détermination d'échantillons pharmaceutiques et biologiques [46]. Deux types généraux d'activité des POMs, antivirale et anti-tumorale, ont été connus pendant un certain temps. Récemment un troisième secteur d'activité de ce type de matériaux a été démontré. Une fois utilisé en combinaison avec les β antibiotiques de lactame, les polyoxotungstates augmentent l'efficacité antibiotique contre des contraintes autrement résistantes des bactéries [47],

Parmi les nombreuses applications des hétéropolycomposés, la catalyse est l'utilisation la plus importante des POMs. Actuellement, plus de 80% de la demande de brevet au sujet des polyoxométallates est liée à la catalyse [48].

5. Application des hétéropolycomposés en catalyse

La recherche systématique sur la catalyse par des hétéropolycomposés a commencé au début des années 70, quand le grand potentiel de ces composés pour des applications catalytiques est devenu évident. Les réactions catalytiques peuvent être exécutées dans des systèmes homogènes aussi bien que dans les systèmes hétérogènes. Dans les années 1970-80, plusieurs nouveaux processus chimiques industriels utilisant la catalyse par les hétéropolycomposés ont été développés et commercialisés au Japon [49]. Le premier processus commercial était l'hydratation du propène au propane-2-ol. Depuis lors, des catalyseurs hétéropolyanioniques sont utilisés dans une grande variété de réactions telles que : la formation des acides carboxyliques et des aldéhydes, la déshydratation des alcools et l'oxydation du méthane [50]. Des études ont montré que les hétéropolyacides à l'état solide sont des catalyseurs efficaces pour la polycondensation des alcools benzyliques et pour l'alkylation de type Friedel-Crafts, l'acylation et la sulfonation des

composés aromatiques [50], Les sels de Pd(II) des polyanions mixtes $[PV_xMo_{12-x}O_{40}]^{n-}$ ont été utilisés pour catalyser l'oxydation des oléfines par l'air [51]. Les HPCs utilisés comme agents de transfert d'électrons, sont réduits par le substrat en présence de Pd(II) et réoxydé par l'oxygène moléculaire [51].

Conclusion

Grace à cet aperçu bibliographique nous avons mis l'accent sur la pollution phénolique provenant des rejets industriels, des flux d'air rejetés lors de la production, de la transformation ou de l'utilisation du phénol ainsi une première définition est donnée aux hétéropolycomposés, l'origine et la structure et puis leurs multiples utilisations dans la catalyse acide et la catalyse redox.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R. Volkammer, B. Klotz, I. Barnes, T. Imamura, K. Wirtz, N. Washida, K.H. Becker, K. U. Platt. «OH-initiated oxidation of benzene: I. Phenol formation under atmospheric conditions». *Chem. Phys.* vol 4. 2002. p1598.
- [2] K. Verschueren, « Handbook of environmental data on organic chemicals ». 2e éd. Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1983. p 983.
- [3] J. Dean, McGraw-Hill. « Lange's handbook of chemistry ». 13e éd., New York. 1985.
- [4] G.E. Blackman, M.H. Parke, G. Garton. « The physiological activity of substituted phenols. I. Relationship between chemical structure and physiological activity » *Arch. Biochem. Biophys.* Vol 54. 1955. p 55.
- [5] A. Nuhoglu, B. Yalcin, « Modeling of phenol removal in a batch reactor ». *Process Biochemistry* .Vol 40, 2005. p 1233.
- [6] « Health and Safety Guide ». *Phenol health and safety guide*. IPCS-INCHEM. ISBN 924 151088 9 -ISSN 0259-7268. No 88. 1994.
- [7] C. Horn, Phenol, www2.gtz.de/uvp/publika/French/htm. Vol. 363. 1989.
- [8] L. Gianfreda, F. Sannino, M.A. Rao, J-M. Bollag. « Oxidative transformation of phenols in aqueous mixtures ». *Water Research* .Vol. 37, 2003. p 3205.
- [9] « TOXICOLOGICAL PROFILE FOR PHENOL ». *ATSDR*. Atlanta, Georgia 30333. 2008
- [10] R. A. Sheldon, « Study. Surf. Science Catalysts ». Vol. 66. 1991. p 33.
- [11] BCERC COTC Fact Sheet .« Phenols », www.bcerc.org/cotc/htm . 2007
- [12] C. Horn, « Phénol », www2.gtz.de/uvp/publika/French/htm. Vol 13. 1989. p 63.
- [13] G. Busc, S. Berardinelli, C. Resini, L. Arr « Technologies for the removal of Phenol from fluid streams: A short review of recent developments ». *Journal of Hazardous Materials* .Vol 160. 2008. p 265.

- [14] A. PICHARD. «Phénol». *Fiche de données toxicologiques et environnementales des Substances chimiques*. INERIS–DRC-01-25590-01DR021. 2005.
- [15] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, «Catalysts Today». 1999. p 51.
- [16] R. Munter.« Chemistry »,Vol 50. 2001 .p 59.
- [17] K. MOUSSAOUI, Thèse de Doctorat, Université HOUARI BOUMEDIENE, Algérie .2015
- [18] I. Sobczak, M. Ziolek, M. Renn, P. Decky, I. Nowak, M. Daturi, J-C. Lavalley,« Micropor. Misopor Mater ». Vol 23.2004 .p 74
- [19] A. Dubey, M. Choi, R. Ryoo,« Green. Chemistry » . 2006. p 144.
- [20] J-S. Choi, S-S. Yoon, S-H. Jang, W-S. Ahn, « Catalysts Today». 2006. p 111.
- [21] N.I. Kuznetsova *Journal of Hazardous Materials*. Vol 146 .2007.p 569.
- [22]I. Kozhevnikov,I.V.Kozhevnikov,E.Derouane,S.M.Roberts «Catalysis by polyoxometalates». *Catalysis for Fine Chemical Synthesis*, Vol 2, 2002.
- [23] M. Misono ,« Catalysts Review Science». England. Vol 29. 1987. p 269.
- [24] K. Pieprass, j. N. Barrows, M. T. Pope, « Chemists Community».1989. p 10.
- [25] I. V. Kozhevnikov, « Russian Chemical Reviews»,Vol 56. 1987.p 811.
- [26] M. T. Pope, in « Hétéropoly and isopolyoxométalates ». *Springer- Verlag*. Berlin.1983.
- [27] J. B. Moffat. «Application Catalysis», *A: General* .1996. p 65
- [28] T. Okuhara, M. Misono ,N. Mizuno,« Advanced Catalysis».Vol 41. 1996. p 113
- [29] I. V. Kozhevnikov, «Chemical Review».Vol 98. 1998. p 171.
- [30] M. Misono. «Chemical Community». 2001. p1141.
- [31] J. F.Keggin, « Procedes Roy.Soc». 1934. p 75.
- [32] B. Dawson, «Acta. Crystal». 6, 1953. p 113.
- [33] J. S Anderson. «Nature». Vol 140. 1937. p 850.
- [34] J. F. Keggin , « Nature».Vol 131.1933. p 908.
- [35] I.V. Kozhevnikov, *Catalysts Review Science*». England.Vol 37.1995. p 311.
- [36] C. L. Hill, C. M. Prosser. Mc Cartha, Coord.« Chemical Review». Vol 143. 1995. p 407.

- [37] W. Y. Lee, I. K. Song, W. Y. Lee, G. I. Park, S. S. Lim ,J.« Korean Chemistry». *England*. Vol 14. 1997. p 452.
- [38] J. S. Choi, I. K .Song, W. Y. Lee, « Korean Chemistry». *England*.Vol 17. 2000. p 280
- [39] G. I. Park, W. Lee, I. K. Song, «hwahak konghak ».Vol 38. 2000. p 155.
- [40] M .Ai.J.« catalysts» .Vol 71. 1981. p 88.
- [41] H. Tsuneki, H.Niiyama, E. Echigoya, «Chemistry Lett»,Vol 645. 1978.
- [42] M. Misono , N. Misuno, K. Komaya , Proceedes 8h Int Con Catalysis, *Berlin* . , 1984 .p 487.
- [43] Y.Centi, F.lena, D.trifiro ,C.Ghousoub ,C.Aissi,J.Guelton ,«chemist society farady Trans».Vol 86. 1990. p 2775.
- [44] E. N. Semenovskaya.« Analysis Chemists ». *USSR*. Vol 41.1986. p 1339.
- [45] A. Antiñolo, P. Cañizares, F. Carrillo, J. Fernandez-Baeza, F. J. Funez, A. De Lucas, A. Otero, L. Rodriguez, J. L. Valverde. «Appycation Catalytic». *A: Gen*.vol 193 .2000. p 139.
- [46] D.E. Katsoulis.« Chemists Review», Vol 98. 1998. p 359.
- [47] Y. Izumi, K. Urabe, M.Onaka,« Zeolite clay and heteropoly acid in organic reactions », *Kodansha/VCH, Tokyo*.1992.
- [48] S. Ahmed, J. B. Moffat, «Application Catalysis» .Vol 40. 1988. p 101.
- [49] K. Nomiya, T. Ueno, M. Miwa, Bull.« Chemistry Societe Japan ». Vol 53. 1980. p 827.
- [50] M. Misono. « in Procedés Climax 4th Int Conf Chemist Uses of Molybdenium».1982. p 289.
- [51] L. I. Kuznetsova, S. M. Kulikov, V.E. Taraban'ko, K. I. Matveev, Dokl.« Physic Chemist» .1978. p 249.

CHAPITRE II

PREPARATION ET CARACTERISATION DES

CATALYSEURS

1. Introduction

D'une manière générale, il est bien établi que les propriétés essentielles d'un catalyseur notamment l'activité, la sélectivité et la stabilité thermique sont fortement liées aux conditions et à la méthode de synthèse.

Afin d'obtenir un catalyseur avec une efficacité maximale, on préfère avoir initialement le système catalytique le plus pur possible, cela nécessite beaucoup de rigueur et de savoir faire. La synthèse des catalyseurs de types hétéropolyanioniques nécessite trois étapes [1] :

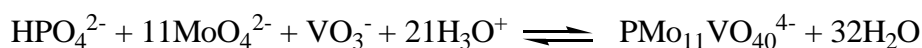
- ❖ Préparation de l'hétéropolyacide en solution acide.
- ❖ Isolement de l'hétéropolyacide par l'extraction à l'éther.
- ❖ Synthèse de catalyseurs substitués, en faisant réagir la solution de l'hétéropolyacide avec un sel métallique.

2. SYNTHESE DES CATALYSEURS

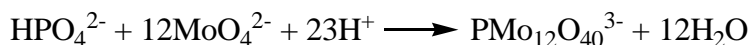
2.1. Synthèse de l'hétéropolysel (TBA)₄PMo₁₁VO₄₀, x H₂O :

A. présentation :

Le sel (TBA)₄PMo₁₁VO₄₀ (noté **PMo₁₁V**) a été préparé à partir de l'acide 1-vanado 11-molybdophosphorique synthétisé selon la méthode décrite par P. Courtin [2, 3] et mise au point au laboratoire du Pr Hervé à Paris (VI) [4]. Elle consiste en l'acidification par un acide fort d'un mélange stochiométrique Vanadate/Molybdate/Phosphate. La réaction globale est un équilibre qui s'écrit :

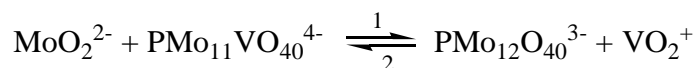


Cette réaction est concurrencée par celle de formation de $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ qui s'écrit :



Après refroidissement, l'acide est extrait sous forme d'étherate (une couche lourde).

L'emploi de l'éther dans l'extraction permet d'enrichir le mélange en espèces $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$, l'équilibre global est fortement déplacé dans le sens 1 :



La cristallisation de l'acide à froid (4°C) après évaporation de l'éther a été rapportée comme modification aux travaux antérieurs [5, 6]. Dans ces conditions, un produit pur à 95% est obtenu contre 75% avec la méthode de Tsigdinos [5, 7].

L'hétéropolysel $(TBA)_4PMo_{11}VO_{40}$ est en suite obtenu par précipitation de la solution de l'acide $H_4PMo_{11}VO_{40}$ par les bromures de tetrabutylamonium.

B. Mode opératoire :

Le mode opératoire consiste à préparer trois solutions en parallèle (Solution 1, 2 et 3) [1, 7, 3].

Solution 1 : la préparation de cette solution consiste à :

- * Dissoudre 12,2g de métavanadate de sodium ($NaVO_3$) dans 500 ml d'eau distillée bouillante.
- * Après dissolution, ajouter 17,8g de monohydrogèno phosphate de sodium ($Na_2HPO_4, 2H_2O$).

La solution ainsi obtenue est refroidie jusqu'à la température ambiante.

Solution 2 : la préparation de cette solution consiste à dissoudre 246g de molybdate de sodium ($Na_2MoO_4, 2H_2O$) dans 500 ml d'eau distillée à température ambiante.

Solution 3 : préparation d'une solution de 400 à 410 ml d'acide chlorhydrique concentré (32 %, 12 M).

Une fois ces trois solutions sont préparées :

- ❖ Acidifier rapidement la solution (1) par une fraction de la solution (3) jusqu'à l'apparition d'une couleur pourpre intense.
- ❖ Ajouter ensuite la solution (2) et le reliquat de la solution (3) goutte à goutte.
- ❖ Laisser refroidir à température ambiante.
- ❖ L'acide $H_4PMo_{11}VO_{40}$ est isolé par l'ajout de 400ml d'éther au mélange des trois solutions.
- ❖ Mettre à décanter la solution ainsi obtenue.

On récupère trois phases :

- * une phase lourde qui correspond au complexe éther-acide-eau dit « étherate », elle est de couleur rouge très foncé.
 - * une phase médiane aqueuse de couleur jaune clair, elle correspond aux molybdates.
 - * une phase supérieure présente l'éther en excès.
- ❖ Additionner à l'étherate récupéré la moitié de son volume en eau.

Par agitation à température ambiante, l'excès d'éther est évaporé pendant une dizaine d'heures. On laisse cristalliser la solution à froid (4°C). Au bout de quelques jours, des cristaux rouges se déposent, on les recueille alors sur verre fritté.

En les laissant sécher à l'air, les cristaux rouges s'effleurissent et donnent un hydrate à 13 molécules d'eau de couleur jaune orangée. En suite, une solution aqueuse de bromure de tétrabutylamonium (TBABr) est lentement ajoutée à la solution de l'acide l'acide1-vanado11-molybdophosphorique dans les rapports stœchiométriques. Le précipité formé est filtré puis lavé avec de l'eau distillée puis avec l'éthanol et enfin avec l'éther.

2.2. Synthèse de l'hétéropolysel $(TBA)_4HPMo_{11}MnO_{39}, x H_2O$

A. Présentation :

L'ion mixte $(TBA)_4HPMo_{11}MnO_{39}$ (noté $PMo_{11}Mn$) a été préparé par la méthode décrite dans la littérature [8]. Cette méthode consiste à préparer un mélange d'acides (H_3PO_4 et H_2SO_4) et de $MnSO_4$ et de l'introduire dans une solution de molybdates d'ammonium $(NH_4)_6 Mo_7O_{24}$ puis le sel hétéropolyanionique précipite par l'ajout de bromure de tétrabutylamonium (TBABr) de formule générale $(C_4H_9)_4NBr$.

B. Mode opératoire :

* Dissoudre 48,75g de $(NH_4)_6 Mo_7O_{24}$ dans 250ml d'eau distillée à 50°C, mais pour éviter la formation du 6-Molybdomanganate, la synthèse de l'ion mixte de type $(PMo_{11}MnO_{40})^{7-}$ est effectuée aux environs de 0°C.

* Préparer un mélange de H_3PO_4 (1M), H_2SO_4 (0,5M) et $MnSO_4$ (1M).

* Introduire le mélange dans la solution aqueuse de paramolybdate d'ammonium.

* Ajouter de TBABr, cela conduira à la précipitation immédiate des sels $TBA_4HPMo_{11}MnO_{39}$.

2.3. Synthèse de l'hétéropolysel $(TBA)_4PMo_{11}FeO_{39}, xH_2O$

A. Présentation :

L'hétéropolysel de type $(TBA)_4PMo_{11}FeO_{39}$ (noté $PMo_{11}Fe$) a été préparé par la méthode décrite dans la littérature [8]. Cette méthode consiste à ajouter à une solution de molybdates d'ammonium un mélange de nitrates de fer, de H_3PO_4 (1M) et HNO_3 (0,5M) à 0°C. Le sel précipite immédiatement par l'ajout de TBABr.

B. Mode opératoire :

* Dissoudre 48,75g de molybdates d'ammonium dans 250 ml d'eau distillée à 50°C, mais afin d'éviter la formation du 6-molybdoferate, on effectue la synthèse à 0°C.

* Préparer un mélange de H₃PO₄ (1M), HNO₃ (0,5M) et Fe (NO₃)₃ (1,5M).

* Introduire le mélange ainsi préparé dans la solution de paramolybdate d'ammonium à 0°C.

* Ajouter de TBABr, le sel désiré précipite immédiatement.

3. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS**3.1. Analyse par spectroscopie Infrarouge :**

Les hétéropolyanions de type Keggin présentent des bandes de vibration caractéristiques qui apparaissent dans le domaine spectral 1200 – 400 Cm⁻¹.

On repère deux bandes caractéristiques de la présence de l'eau d'hydratation ou celle du support (KBr) : une, très large aux alentours de 3400 Cm⁻¹ (ν_{O-H}) et une autre plus fine à 1620 Cm⁻¹ (δ H₂O). Selon la littérature [8,11] on distingue deux groupes de vibrations : le premier, situé dans la gamme 1100 à 750 Cm⁻¹ correspond aux vibrations de valence asymétriques, entre l'hétéroatome et les oxygènes formant le tétraèdre (PO₄³⁻) qu'on représente par P-O_a, entre l'ion métallique et les oxygènes terminaux (M-O_t) et entre les ions métalliques via les oxygènes de jonction entre deux octaèdres d'un même groupement trimétallique (M-O_c-M) ou de deux groupements trimétalliques différents (M-O_b-M). Le second groupe de vibration se situe dans la gamme d'environ 600 à 280 Cm⁻¹, il correspond aux vibrations de déformation du squelette. Les bandes caractéristiques les plus importantes attribuées au polyanion de Keggin sont celles des vibrations métal-oxygène :

- ν P-O_a à 1060-1080 Cm⁻¹.
- ν Mo=O_t à 960-990 Cm⁻¹.
- ν Mo-O_b-Mo à 870-900 Cm⁻¹.
- ν Mo-O_c-Mo à 760-810 Cm⁻¹.

Les spectres IR des sels mixtes $(\text{TBA})_4\text{HPMo}_{11}\text{MnO}_{39}$ et $(\text{TBA})_4\text{PMo}_{11}\text{FeO}_{39}$ ont une allure identique (Figures II. 2 et II.3). Les bandes vers 940 Cm^{-1} , 880 Cm^{-1} et 808 Cm^{-1} sont attribuées aux vibrations métal-oxygène respectivement $\nu\text{ Mo}=\text{O}_t$, $\nu\text{ Mo}-\text{O}_b-\text{Mo}$ et $\nu\text{ Mo}-\text{O}_c-\text{Mo}$ [11]. La fréquence de vibration de $\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo}$ est plus élevée que celle de $\text{Mo}-\text{O}_c-\text{Mo}$, car elle est plus tendue (l'angle de la liaison $\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo}$ est de 150° alors que celui de $\text{Mo}-\text{O}_c-\text{Mo}$ est de 120°) [12]. La substitution du molybdène par le vanadium modifie peu le spectre de vibration, par l'abaissement de la symétrie T_d du polyanion homométallique, ce qui explique la levée de dégénérescence partielle du vibreur PO_4 [13]. On observe toutefois, pour l'ion $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$ un très faible déplacement de fréquences et de très légers épaulements sur les bandes $\text{P}-\text{O}_a$ (1063 Cm^{-1}) et $\text{Mo}=\text{O}_t$ (940 Cm^{-1}) respectivement à 1060 et 950 Cm^{-1} [14] (Figure II. 1). Ce déplacement en fréquence des vibrations de type $\nu\text{ M}-\text{O}$ est essentiellement dû à l'augmentation de la charge négative totale de l'ion de Keggin. Cette charge est répartie quasi uniformément sur tous les atomes d'oxygène périphériques.

Les bandes observées à 1370 , 1470 , 2880 et 2960 Cm^{-1} sont attribuées aux vibrations du cation tetrabutylamonium [15].

Tableau II. 1 : les principales bandes IR des HPAs.

| Catalyseur | $\nu\text{ P}-\text{O}_a$ | $\nu\text{ M}-\text{O}_t$ | $\nu\text{ M}-\text{O}_b-\text{M}$ | $\nu\text{ M}-\text{O}_c-\text{M}$ |
|---|---------------------------|---------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| $(\text{TBA})_4\text{HPMo}_{11}\text{MnO}_{39}$ | 1063 | 946 | 884 | 808 |
| $(\text{TBA})_4\text{PMo}_{11}\text{FeO}_{39}$ | 1063 | 939 | 877 | 808 |
| $(\text{TBA})_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ | 1060 | 949 | 871 | 800 |

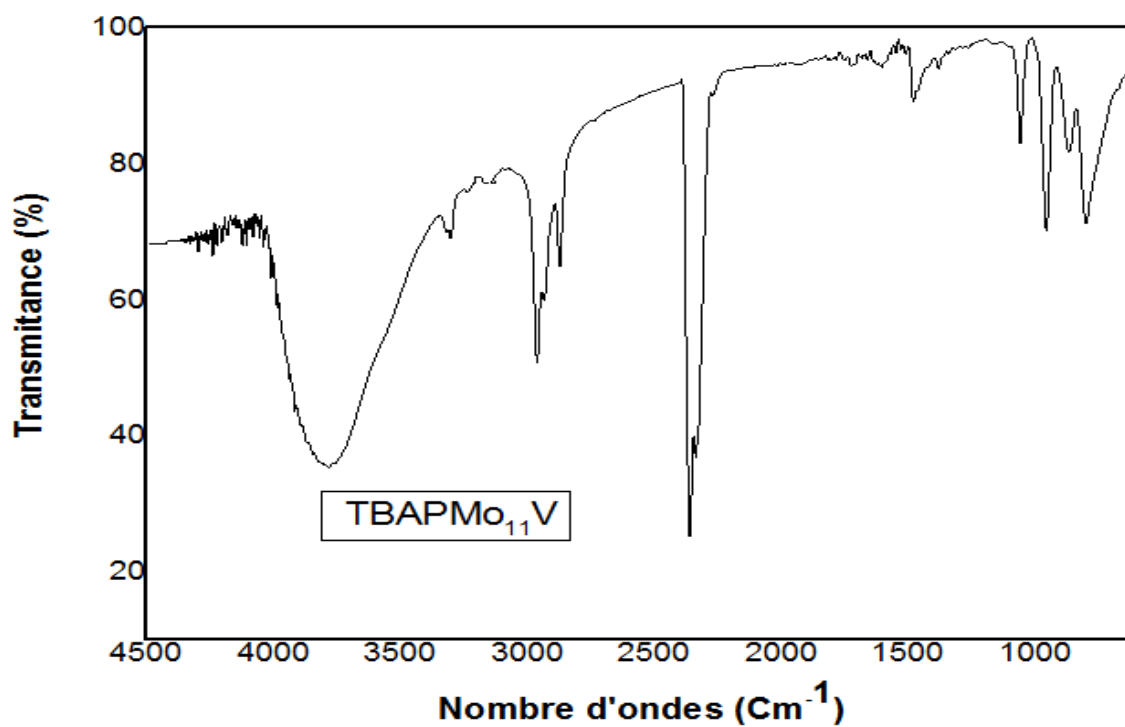


Figure II. 1 : Spectre IR de (TBA)₄PMo₁₁VO₄₀

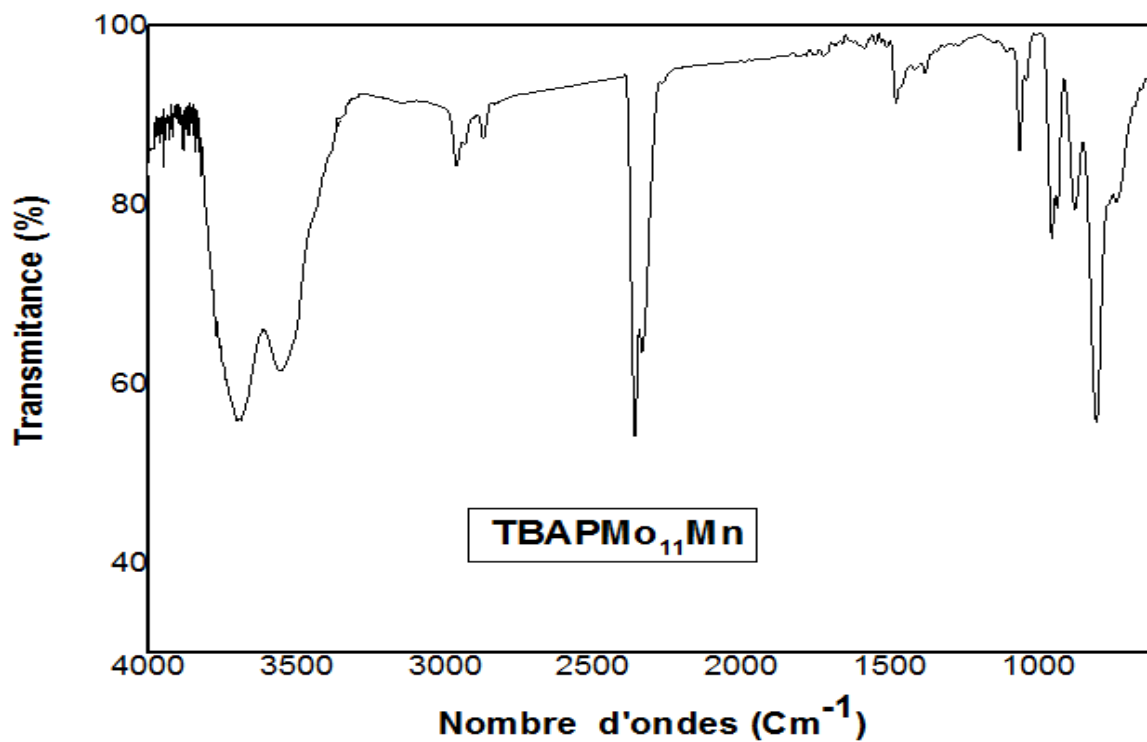


Figure II. 2 : Spectre IR de TBAPMo₁₁Mn

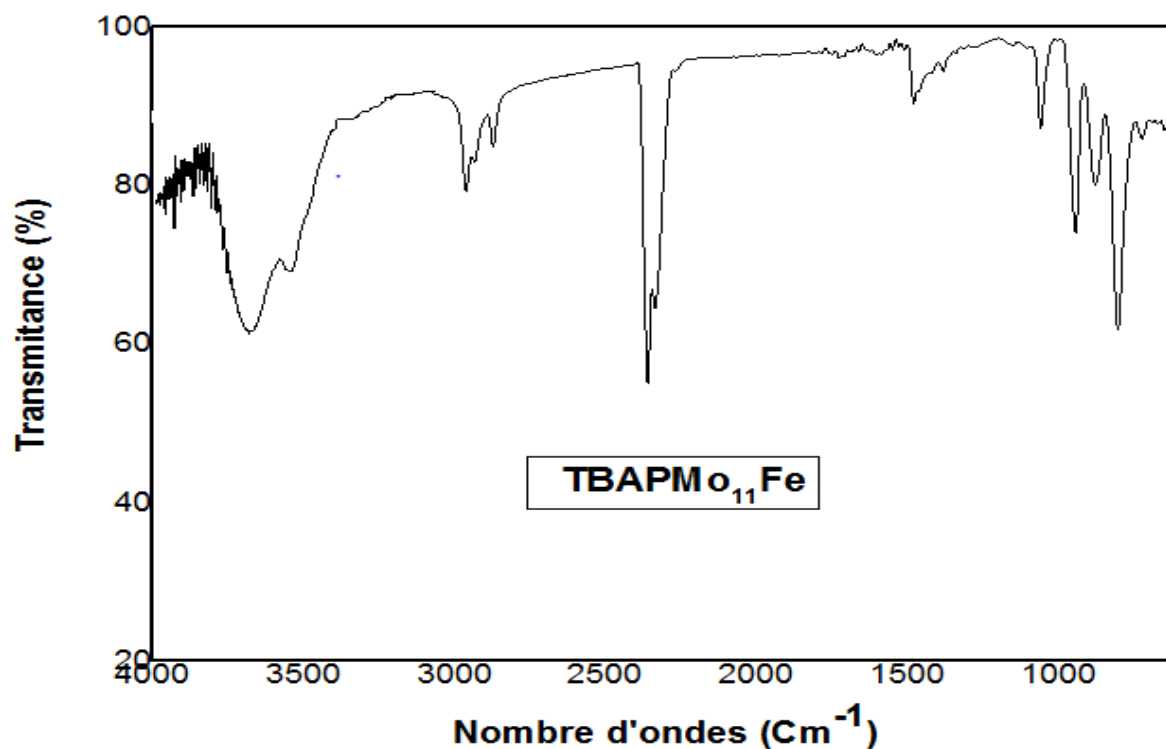


Figure II. 3 : Spectre IR de TBAPMo₁₁Fe

3. 2. Analyse par spectroscopie UV-vis

Dans le proche UV, les hétéropolyanions de type Keggin présentent deux bandes d'absorption caractéristiques, une aux environs de 200 nm et une autre aux alentours de 280 nm. Selon la littérature [16], ces bandes sont attribuées respectivement aux vibrations des liaisons Mo= O_t et Mo- O_b / O_c.

Lorsque la concentration décroît, ces bandes disparaissent progressivement ce qui indique la décomposition du polyanion avec la dilution [17] (Figures II.4 à II. 6).

Tableau II. 2 : les principales bandes UV des HPAs étudiés.

| Catalyseur | λ max (nm) | |
|---|--------------------|-----|
| (TBA) ₄ HPMo ₁₁ MnO ₃₉ | 236 | 306 |
| (TBA) ₄ PMo ₁₁ FeO ₃₉ | 237 | 311 |
| (TBA) ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀ | 235 | 306 |

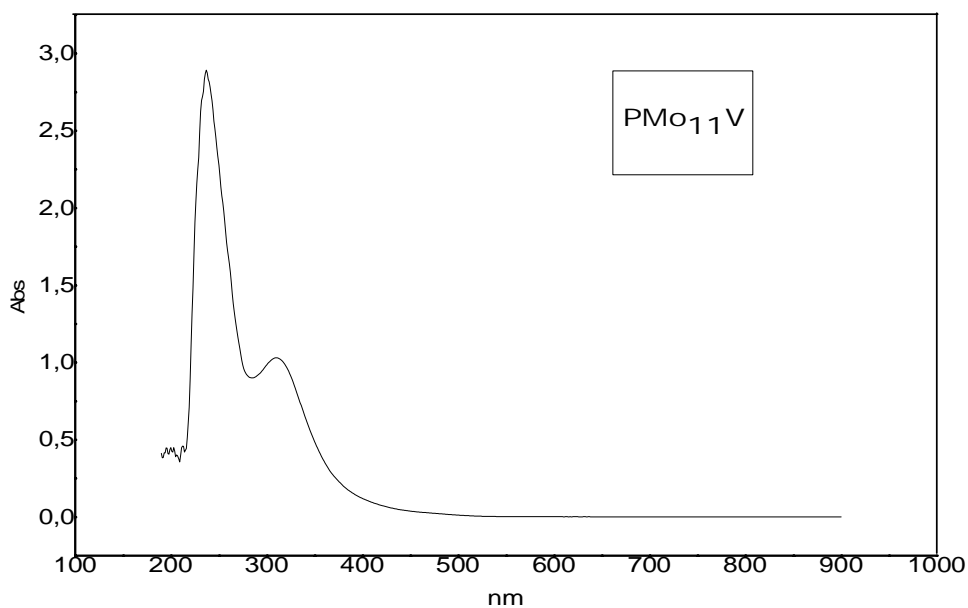


Figure II. 4 : Spectre UV de $(TBA)_4PMo_{11}VO_{40}$

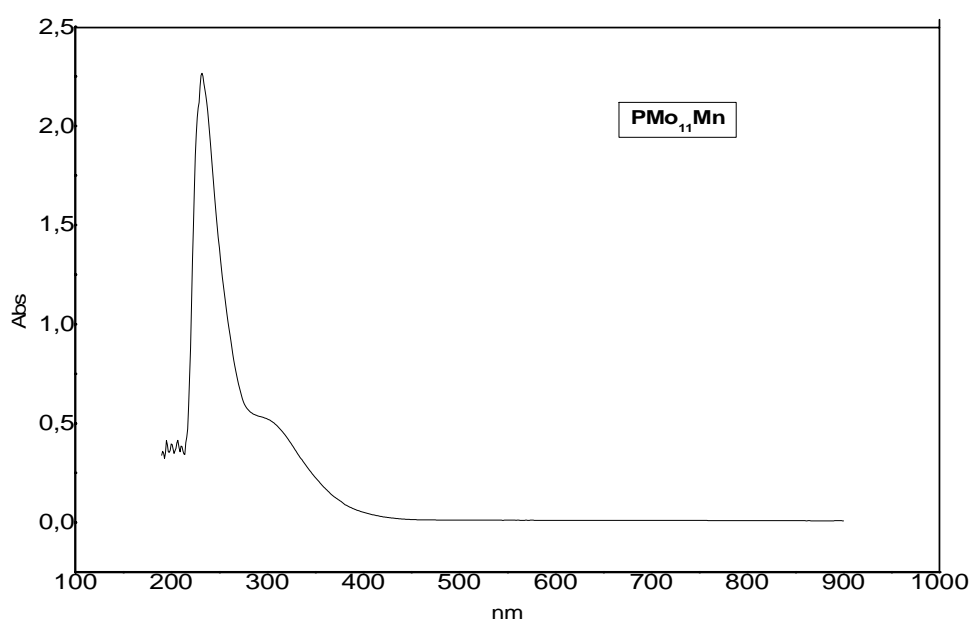


Figure. II. 5 : Spectre UV de $(TBA)_4HPMo_{11}MnO_{39}$

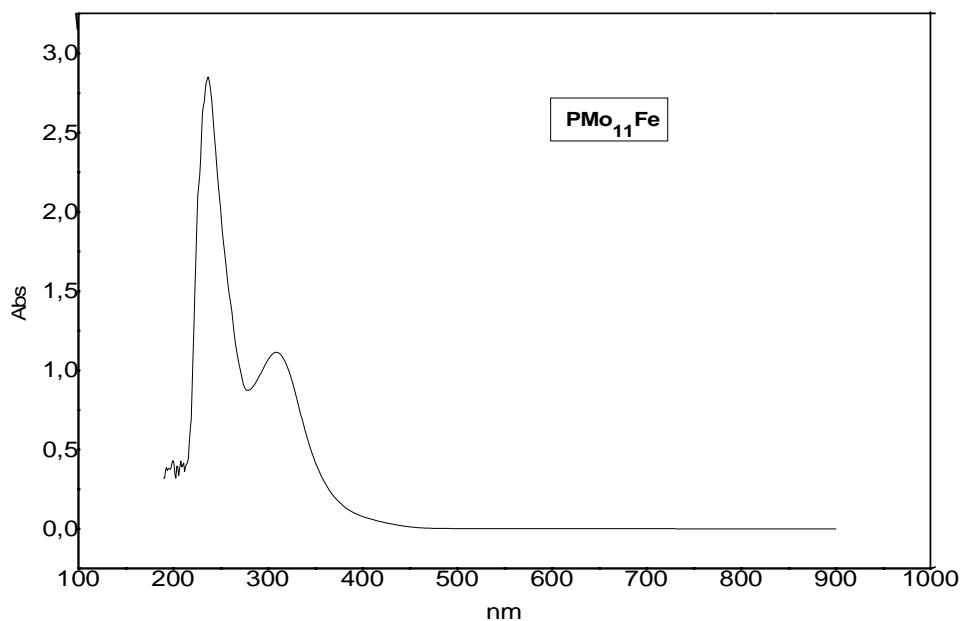


Figure. II. 6 : Spectre UV de $(\text{TBA})_4\text{PMo}_{11}\text{FeO}_{39}$

3.3. Analyse par DRX:

Les sels mixtes $(\text{TBA})_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, $(\text{TBA})_4\text{HPMo}_{11}\text{MnO}_{39}$ et $(\text{TBA})_4\text{PMo}_{11}\text{FeO}_{39}$ étudiés par DRX montrent une structure monoclinique (Figure II. 7).

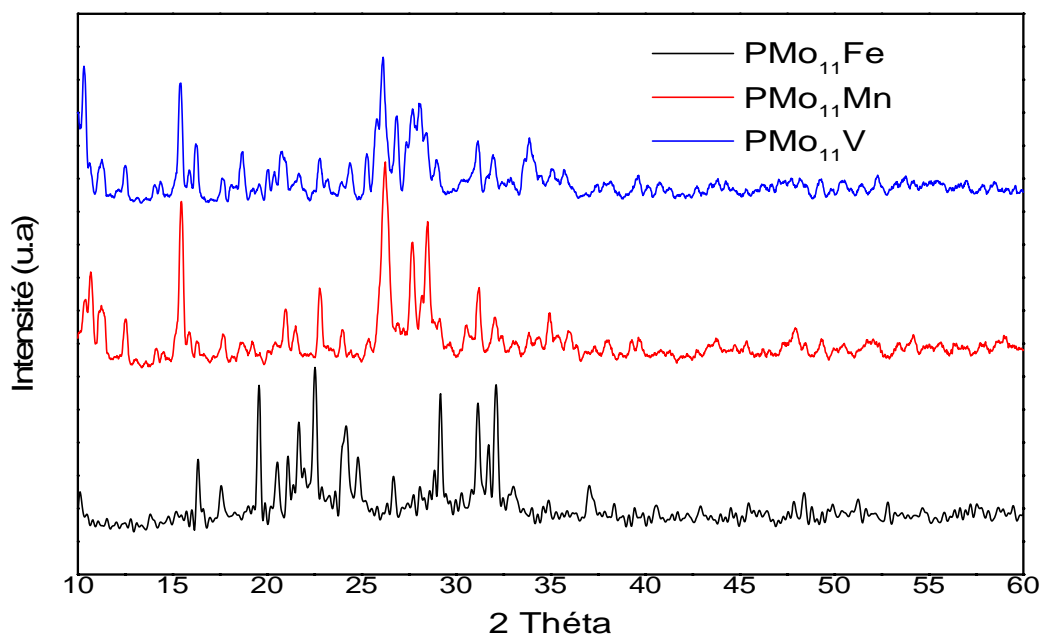


Figure II.7 : Diffractogrammes de PMo_{11}Fe , PMo_{11}Mn et PMo_{11}V .

Les paramètres de maille des solides étudiés sont reportés dans le tableau II-6. Les raies ont été indexées selon la littérature [18, 19]. Elles sont en général larges, la plus intense est la raie d'indice 222.

Tableau II. 3: Les paramètres de maille des hétéropolycomposés PMo_{11}M (M=Fe, Mn et V).

| Hétéropolycomposés | Paramètres de maille (Å°) |
|---|---|
| $(\text{TBA})_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ | $a= 20,07210$ $b= 11,55938$ $c= 18,77828$ $\beta= 109,58^\circ$ monoclinique |
| $(\text{TBA})_4\text{HPMo}_{11}\text{MnO}_{39}$ | $a= 21,01022$ $b=7,84688$ $c= 17,00056$ $\beta= 97,539^\circ$ monoclinique |
| $(\text{TBA})_4\text{PMo}_{11}\text{FeO}_{39}$ | $a= 21,12322$ $b=7,19688$ $c= 17,00056$ $\beta= 97,653^\circ$ monoclinique |

4. Conclusion

La synthèse des catalyseurs $(\text{TBA})_4\text{HPMo}_{11}\text{MnO}_{39}$, $(\text{TBA})_4\text{PMo}_{11}\text{FeO}_{39}$ et $(\text{TBA})_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ a été effectuée d'après les méthodes décrites dans la littérature.

Du point de vue moléculaire la présence de l'entité de Keggin a été confirmée pour les trois hétéropolysels par la spectroscopie IR et UV.

Les spectres DRX ont montré que tous les composés qu'on a synthétisés sont bien cristallisés et ils cristallisent dans le système monoclinique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] E. Blouet. *Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologie de Lille* 1994.
- [2] C. Deltcheff, M. Fournier et R. Thouvenot, G S M A M, Juin .1987.
- [3] P. Courtin, *Thèse de Doctorat de l'Université de Paris* .1969.
- [4] C. Feumi-Jantou, *Thèse de Doctorat de l'Université de Paris 6*.1989.
- [5] G. A. Tsigdinos, C. J. Hallada. « Inorganic Chemistry ».1968.p 437.
- [6] N. Dimitratos, J. C. Védrine. *Journal of Molecular Catalysis A: Chem* 255. 2006. p 184.
- [7] G. A. Tsigdinos, Ind. England. « Chemist Prodcedure ». *Res Develop.* 1974.p 267.
- [8] C. Rabia, M. M. Bettahar, S. Launay, G. Hervé, M. Fournier, «Chimistry Physics». 1995. p 1442.
- [9] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot and R. Frank, «spectroschim Acta», Part A. vol 32. p 197.
- [10] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Frank and R. Thouvenot. «Inorganic Chemistry». Vol 22.1983.p 207.
- [11] G. B. Mc. Garvey, N. J. Taylor, J. B. Moffat, J. Moffat. «Mol. Catal».vol 80 1993.p 59.
- [12] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier. « Chimiical Society ».Faraday. Trans. Vol 87 .1981. p 3913.
- [13] M. Fournier, R. Thouvenot and C. Rocchiccioli-Deltcheff, J. «Chemical Society». Faraday. Trans.vol 87.1991.p 349.
- [14] N. Dimitratos, J. C. Védrine. *Journal of Molecular Catalysis A: Chem* 255.2006. P 184.
- [15] S. H. Jong, S. Hyunsoo. Bull. Korean. «Chemical Society»Vol 13.1992.p 94.
- [16] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono. «Advanced Catalysis». Vol 41.1996.p 113.
- [17] W. Feng, J. Wang, Q. Wu. «Materials Chemistry and Physics».vol 93.2005.p 33.
- [18] *International Centre for Diffraction Data, JCPDS 46.*
- [19] *International Centre for Diffraction Data, JCPDS 9.*

CHAPITRE III

OXYDATION CATALYTIQUE DU

PHENOL PAR LE PEROXYDE

D'HYDROGENE

1. Introduction

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

Il s'agit donc de trouver un catalyseur qui soit très actif, stable et sélectif pour cette réaction. Pour cela, nous avons testé les propriétés catalytiques des matériaux PMo_{11}M (M : V, Fe et Mn) en oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène. C'est un des procédés d'Oxydation Avancée appelé OPH (Oxydation par le Peroxyde d'Hydrogène).

La réaction est réalisée en milieu aqueux dilué dans des conditions douces de température et de pression (50°C , 1atm). Le peroxyde d'hydrogène se décompose très faiblement en oxygène moléculaire en milieu dilué.

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

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est choisi pour son important pouvoir oxydant. Sa décomposition entraîne la formation des radicaux hydroxyles HO^\bullet qui ont un potentiel d'oxydation plus élevé. Le choix de cet oxydant écologique nous permet également de travailler dans des réacteurs simples et dans des conditions douces de pression et de température.

2. OPH du phénol sur les catalyseurs PMo_{11}M

2.1 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 (50°C). La régulation du pH est réalisée par ajout d'acide (H_2SO_4 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 III.1.

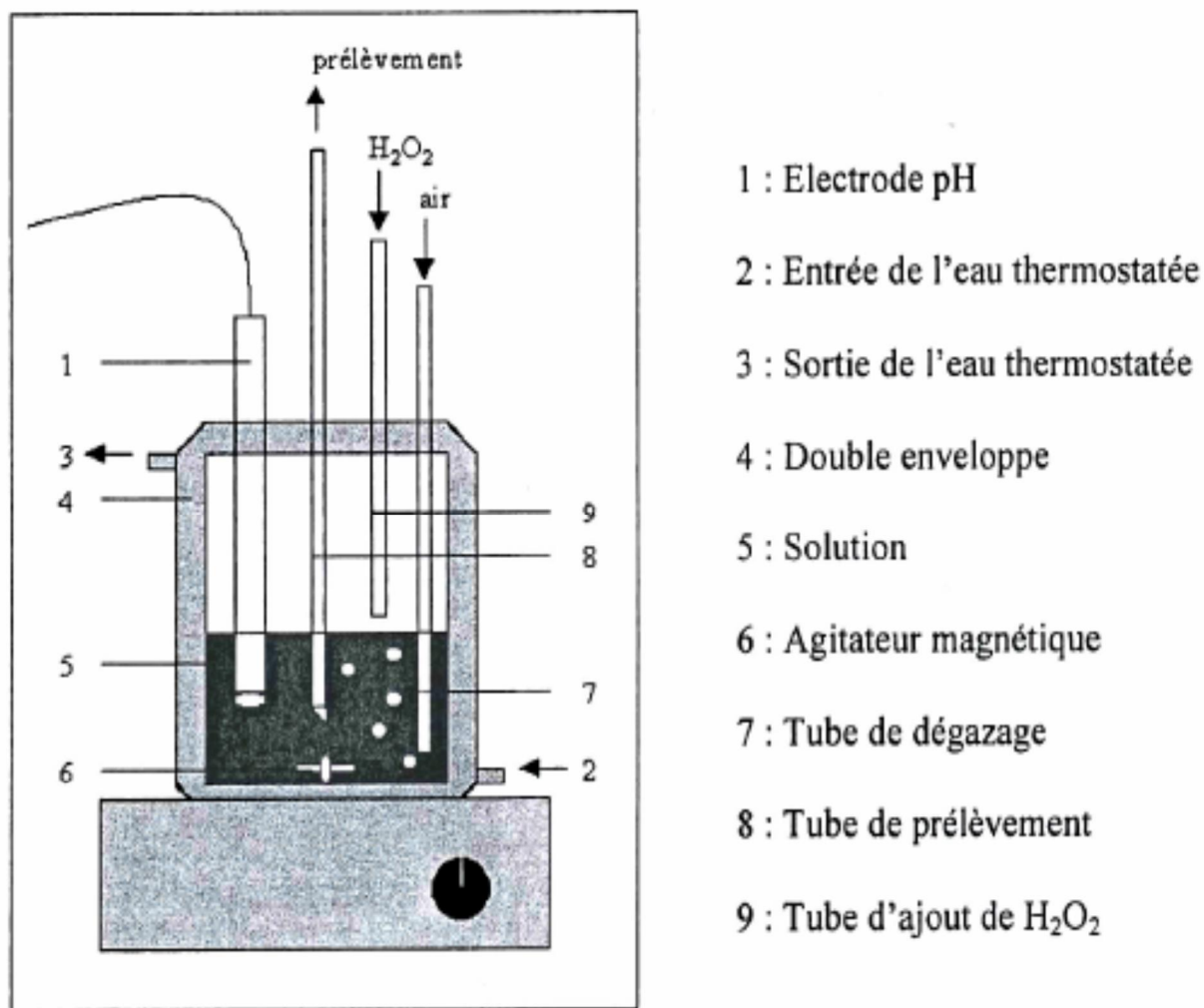


Figure III. 1 : Dispositif expérimental du montage du test catalytique utilisé dans la Réaction d'oxydation du phénol.

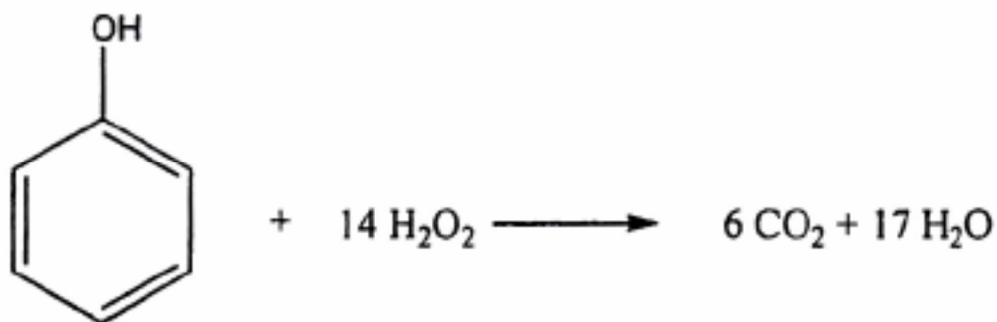
2.2 Mode opératoire

Le mélange réactionnel, constitué du catalyseur (100 mg) en suspension dans la solution phénolique (100 ml, $2 \cdot 10^{-3}$ 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 3,4.

Finalement, on procède à l'ajout du peroxyde d'hydrogène (0,1 M). 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 3,4 ml de peroxyde d'hydrogène de concentration 0,1 mol.L⁻¹, ce qui correspond à un excès stœchiométrique par rapport au phénol. En effet, il faut 14 moles d'H₂O₂ pour oxyder totalement 1 mole de phénol (Équation III.1).



Équation III.1 : 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. La concentration du phénol dans le mélange réactionnel été suivie au cours du temps par spectroscopie UV-vis (UV-1601PC-SHIMADZU, $\lambda = 270$ nm).

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

2.3. Mise en régime stationnaire des catalyseurs

Sur les figures III.1, III.2 et III.3 nous avons reporté l'évolution de l'activité catalytique des hétéropolyanions en fonction du temps.

Tous les catalyseurs présentent une mise en régime stationnaire comportant une croissance de l'activité initiale puis une stabilisation de cette dernière. L'allure des courbes de conversion en fonction du temps dépend de la nature de l'hétéropolyanion. Ainsi, à la température de réaction (50°C) le régime stationnaire est atteint au bout de 2 h de travail pour les trois catalyseurs PMo_{11}V , PMo_{11}Mn et PMo_{11}Fe (Figure III.1, III. 2 et III. 3). A cette température (50 °C) PMo_{11}Mn est moins actif (36%) par rapport à PMo_{11}V et PMo_{11}Fe , qui ont des conversions de 92 et 98% respectivement.

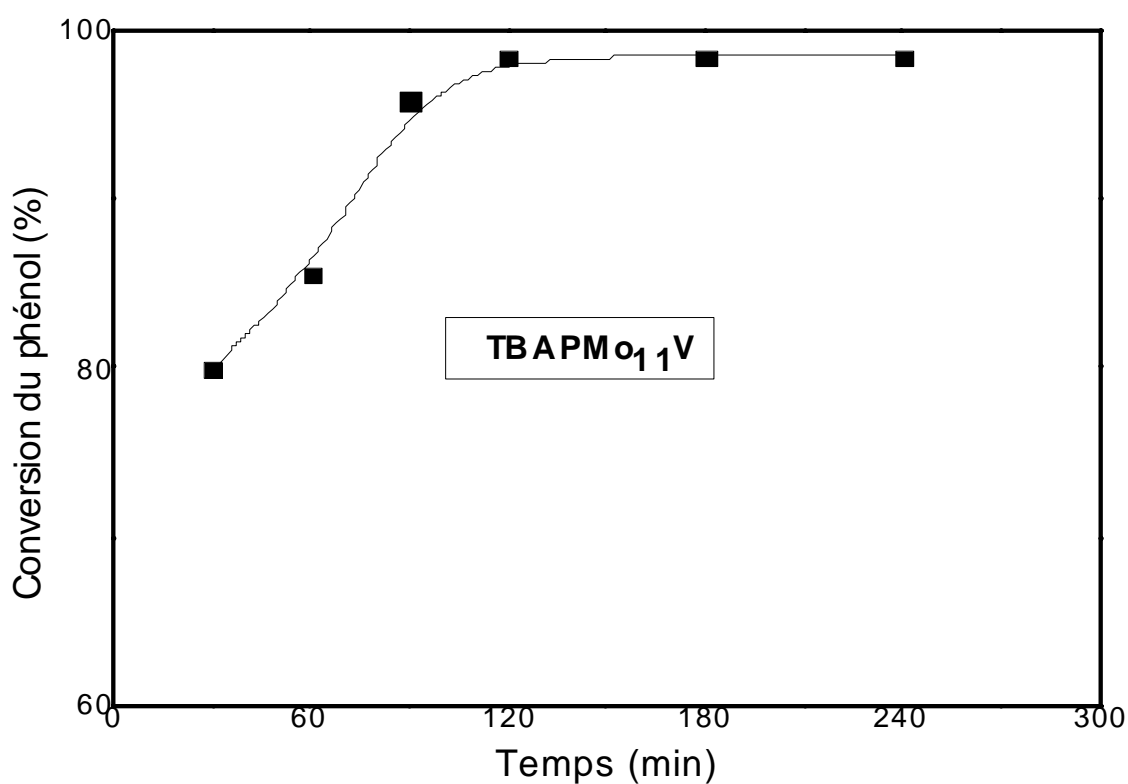


Figure III. 2 : Evolution de la conversion du phénol en fonction du temps

à $T_r = 50\text{ °C}$, $\text{pH} = 3.4$, $\text{PhOH} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 16$ sur PMo_{11}V .

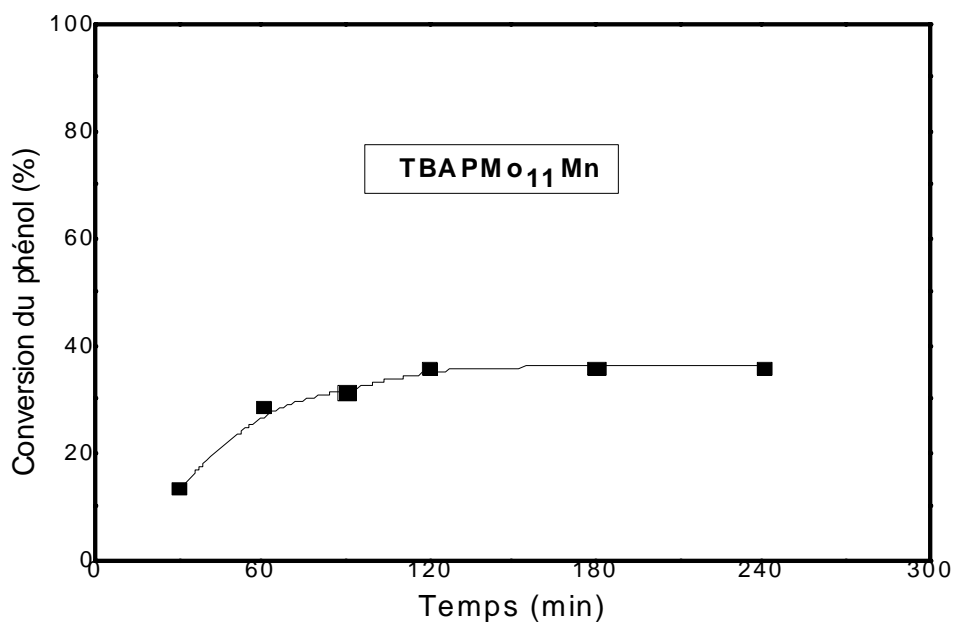


Figure III. 3 : Evolution de la conversion du phénol en fonction du temps

à Tr = 50 °C, pH = 3.4, PhOH : H₂O₂ = 1 : 16 sur P Mo₁₁ Mn.

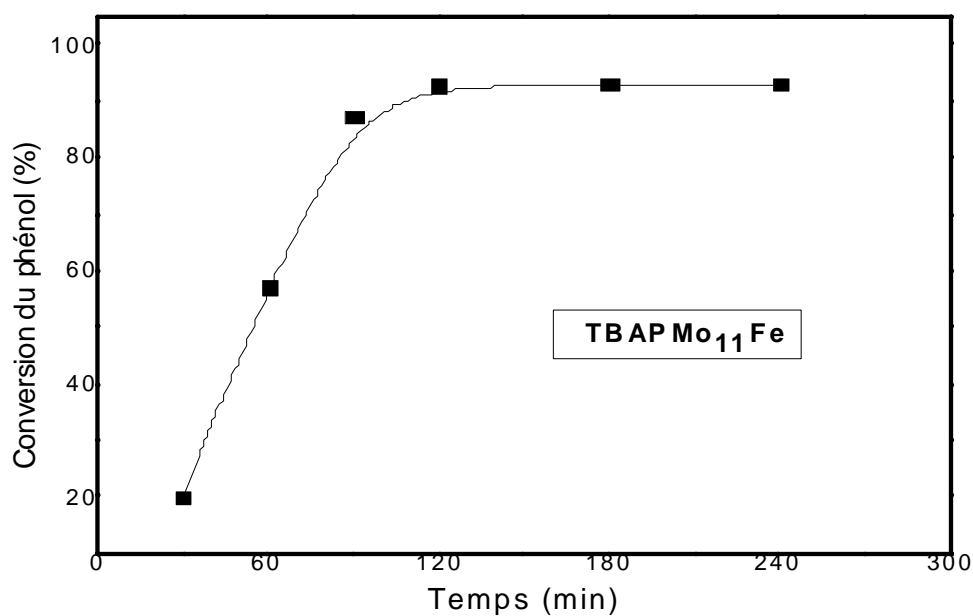


Figure III. 4 : Evolution de la conversion du phénol en fonction du temps

À Tr = 50 °C, pH = 3.4, PhOH : H₂O₂ = 1 : 16 sur P Mo₁₁ Fe.

3. Effet de la composition chimique des hétéropolyanions sur leur

Activité catalytique

Dans le tableau III. 1 sont portés les conditions opératoires de l'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène en milieu aqueux en présence des catalyseurs du type TBAPMo₁₁M (M = V, Fe et Mn).

Tableau III .1 : Conditions opératoires de l'oxydation du phénol par H₂O₂

| [PhOH] i (mol/L) | PhOH : H ₂ O ₂ | Catalyseur (g/L) | Température (°C) |
|---------------------|--------------------------------------|---------------------|---------------------|
| 2.10 ⁻³ | 1 : 16 | 1 | 50 |

La figure suivante (Figure III.5) montre clairement l'effet du métal M substituant un atome de molybdène dans la structure du catalyseur hétéropolyanionique. On constate que les catalyseurs TBAPMo₁₁Fe et TBAPMo₁₁V présentent des propriétés catalytiques très semblables. A la température de réaction, les deux catalyseurs (TBAPMo₁₁Fe et TBAPMo₁₁V) sont très actifs et conduisent à des conversions de 92% et 98% respectivement.

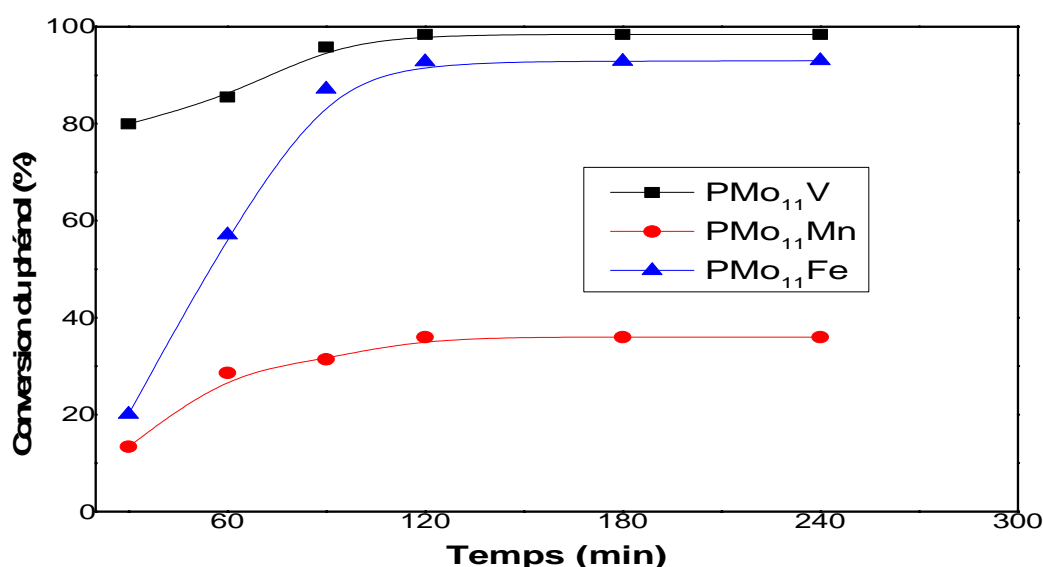


Figure III. 5 : Evolution de la conversion du phénol en fonction du temps

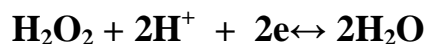
Sur les catalyseurs TBAPMo₁₁M (M= V, Fe et Mn).

Le catalyseur TBAPMo₁₁V présente la conversion la plus élevée ; il est capable de convertir rapidement et presque totalement (98%) le phénol en CO₂ et H₂O. Il est bien connu que les hétéropolyanions phosphomolybdovanadiques catalysent la réaction d'oxydation du phénol dû au pouvoir redox (transfert d'électrons réversible) des couples Mo⁶⁺/Mo⁵⁺ et V⁵⁺/V⁴⁺ [1].

Les résultats obtenus sur le catalyseur TBAPMo₁₁Fe sont comparables aux travaux de Wang et Otsuka [1,2] qui ont montré que ce catalyseur présente une conversion importante dans la réaction d'oxydation du phénol en CO₂ et H₂O.

Le faible taux de conversion du phénol en présence du matériau TBAPMo₁₁Mn (36%) contrairement au catalyseur TBAPMo₁₁Fe est expliqué par l'existence de deux voies différentes de décomposition de H₂O₂.

En présence de TBAPMo₁₁Fe, la décomposition de H₂O₂ passe par la formation de radicaux hydroxyles alors qu'en présence de TBAPMo₁₁Mn, H₂O₂ se décompose probablement en oxygène moléculaire. Ce dernier catalyseur est le seul dans cette série qui présente une augmentation de pH au cours du temps. Cette diminution d'acidité peut éventuellement s'expliquer par une consommation des protons selon l'équation :



Selon Guo et Coll [3] à pH élevé, H₂O₂ se décompose rapidement en O₂ et H₂O sans se transformer en radicaux hydroxyles actifs, ce qui engendre une perte de son pouvoir d'oxydation.

4. Effet du rapport molaire PhOH : H₂O₂

Nous avons réalisé deux expériences en présence de TBAPMo₁₁V présentant une conversion du phénol de 98%, en variant le rapport molaires PhOH : H₂O₂ de 1 :12, 1 :14 et 1 :16, les résultats sont portés sur le tableau III.2.

Tableau III .2: Effet du rapport molaire PhOH : H₂O₂ sur la conversion du phénol sur le catalyseur TBAPMo₁₁V à Tr = 50 °C et pH = 3.4.

| | | | |
|--|-------|-------|-------|
| Rapport molaire PhOH : H₂O₂ | 1 :12 | 1 :14 | 1 :16 |
| Conversion du phénol (%) | 15 | 49 | 98 |

Les résultats portés sur le tableau III.2 montrent qu'à pH 3.4, le taux de conversion du phénol après 4h de réaction est respectivement de 15, 49 et 98% pour les rapports PhOH : H₂O₂ de 1 :12, 1 :14 et 1 :16.

La vitesse de dégradation du phénol dépend donc de la concentration initiale de l'oxydant H₂O₂. L'augmentation de la concentration de l'oxydant favorise la formation des radicaux libres HO• qui éliminent la matière organique [4].

5. Effet de la température

Dans le tableau III.3 sont portés les taux de conversion du phénol après 4h de réaction sur TBAPMo₁₁V en variant la température de réaction.

Tableau III .3: Effet de la température sur la conversion du phénol sur le catalyseur TBAPMo₁₁V à pH = 3.4, PhOH : H₂O₂= 1 :16.

| | | | |
|---------------------------------|----|----|----|
| Température (°C) | 30 | 50 | 70 |
| Conversion du phénol (%) | 89 | 98 | 90 |

Aux trois températures étudiées, le catalyseur TBAPMo₁₁V présente de bonnes conversions. Elle passe de 89 à 98% lorsque la température passe de 30 à 50°C, ceci est dû à la formation rapide et importante des radicaux hydroxyles libres. Ces derniers sont très actifs dans l'oxydation de la matière organique car ils ont un potentiel d'oxydation plus élevé que H₂O₂ [5,6].

Lorsque la température atteint les 70°C, on remarque une chute de la conversion de 8% ceci est expliqué par la décomposition de H₂O₂ en O₂ et H₂O [7].

5. Effet de la masse du catalyseur

Nous avons réalisé une série d' expériences en présence de TBAPMo₁₁V en variant la masse du catalyseur, les résultats sont portés sur le tableau III.4.

Tableau III .4: Effet de la masse du catalyseur sur la conversion du phénol sur le catalyseur TBAPMo₁₁V à Tr = 50 °C et pH = 3.4.

| | | | |
|---------------------------------|----|-----|-----|
| Masse du catalyseur (mg) | 50 | 100 | 200 |
| Conversion du phénol (%) | 03 | 98 | 20 |

Les résultats portés sur le tableau III.4 montrent que l'augmentation de la masse du catalyseur de 50 à 100mg entraîne une augmentation sensible de l'activité catalytique ; la conversion passe de 03 à 95% ce qui s'explique par la disponibilité des sites actifs dans le catalyseur (une quantité suffisante) [8].

L'ajout d'une masse de 200mg de catalyseur au mélange réactionnel entraîne une précipitation ce qui inhibe la réaction d'oxydation du phénol [9].

Conclusion

Les résultats obtenus montrent que la mise en régime des catalyseurs ainsi que leurs performances catalytiques dépendent à la fois de la température de réaction, du rapport molaire PhOH : H₂O₂ et de leur composition. En effet, à la température de réaction 50°C on a obtenu une conversion du phénol de 98%. L'introduction du vanadium en position d'atome de coordination améliore l'activité catalytique des HPAs dans la dégradation du phénol.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Y.Wang, K.Otsuka,J.« catalysis ».2001 .p 256.
- [2] N.I. Kuznetsova . N.V. Kirillova, L.I. Kuznetsova , M.Yu. Smirnova , V.A. Likhobov .
Journal of Hazardous Materials .vol 146. 2007. p 570.
- [3] J.Guo, M. Al-Dahhan, Ind. Eng. «Chem. Res». Vol 42. 2003. p 231
- [4] J.P.Hunt, H.Taube. « the photochemical decomposition of hydrogène peroxide»*J.A.C.S.*vol 74 .p 5999.
- [5] J.hoingne,H.Badeh.«the role of hydroxyl radical reactions in ozonation process in aqueus water free». vol 10.p 377.
- [6] W. Tang,Z. Huang.«Effect of chlorinated phenols on their oxidation kinetics by Fenton sreagent. *Chemosphère* . vol 33. 1996. p 33.
- [7] A. Dubey, A.V. Rives, S. Kannan. « Catalytic hydroxylation of phenol over ternary hydrotalcites containing Cu, Ni and Al». *J. Mol. Catalysts*.vol.181 .2002.p 151[8]H.el-hamsharg,H.El-Newehy ,S.salem. A.deyab. « Oxidation of phenol by hydrogen peroxide catalyzed by metal containing poly amidoxinegrafted starch».2011.p 16[9]A .R. Silva, K .Wilson, J.clark.«Micropor misopor mater».vol 91.2006.p 128.

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail nous avons préparé et caractérisé la structure des hétéropolyanions de type Keggin PMo_{12} substitués par les ions V^{5+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} et TBA^+ , leur propriétés catalytiques ont été testées dans la réaction d'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène. Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

1. La synthèse des catalyseurs a été effectuée en solution à partir de mélange de molybdates d'ammonium, d'acide sulfurique, des nitrates de fer ou de manganèse et de l'acide phosphorique. Le vanadium, le fer et le manganèse ont été introduits sous forme d'atomes de coordination.
2. D'un point de vue moléculaire, la présence de l'entité de Keggin PMo_{12} a été confirmée pour tous les catalyseurs par la spectroscopie infrarouge, UV et par diffraction des rayons X.
3. Les tests catalytiques ont permis de cerner l'influence de la température de réaction, de la masse du catalyseur et aussi du rapport molaire $\text{PhOH} : \text{H}_2\text{O}_2$ sur la réaction d'oxydation totale du phénol en CO_2 et H_2O .
4. Les tests catalytiques concernant l'influence de l'atome de coordination ont mis en évidence une amélioration de l'activité avec le vanadium et le fer. Les ions V^{5+} et Fe^{3+} conduiront pour leurs parts à des HPAs très actifs (une conversion de 98% et 92% respectivement). Quant au sel de manganèse, il conduit à une conversion du phénol de 36% qui reste faible par rapport à celles obtenues avec les hétéropolysels $\text{TBAPMo}_{11}\text{V}$ et $\text{TBAPMo}_{11}\text{Fe}$.

ANNEXE

1. INTRODUCTION

La caractérisation de nos catalyseurs a été réalisée à l'état solide par spectroscopie infra-rouge (FTIR) et par diffraction des rayons X (DRX). La bonne solubilité de ces solides en milieu hydroorganique acétonitrile nous a permis aussi de faire une caractérisation en solution par spectroscopie UV-Vis. L'interprétation des performances d'un catalyseur nécessite l'étude des caractéristiques physico-chimiques intrinsèques du solide et l'établissement d'une corrélation entre certains de ces caractéristiques et ces performances catalytiques.

Dans cette partie, on a présenté les techniques expérimentales utilisées pour caractériser nos catalyseurs.

2. TECHNIQUES D'ANALYSE

2.1. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE IR À TRANSFORMÉE DE FOURIER

Nos échantillons ont été analysés par spectroscopie infra-rouge en utilisant un spectromètre à transformée de Fourier type «FTIR 800.SHIMADZU». Les échantillons à analyser sont obtenus par mélange de 1 mg de catalyseur avec 100 mg de KBr. Ce mélange est ensuite comprimé sous forme de pastilles. L'acquisition des interferogrammes et leur transformation en spectres sont assurées par un micro-ordinateur incorporé au spectromètre.

2.2. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

L'analyse de nos échantillons par spectroscopie UV-Visible a été effectuée en utilisant un spectrophotomètre «UV-1601PC-SHIMADZU» sur des solutions diluées (10^{-5} à 10^{-3} M) avec comme solvant l'acétonitrile. Cette méthode est basée sur

l'interaction d'un rayonnement électromagnétique ayant une énergie entre 555-35 Kcal avec nos solides. Ce rayonnement est capable de provoquer des transitions des électrons les moins liés des atomes. Le passage d'un rayonnement UV-Vis à travers une substance permet l'obtention d'un spectre d'absorption électronique: intensité résiduelle en fonction de la longueur d'onde. L'absorption est exprimée par la loi de Beer-Lambert:

$$I = I_0 10^{-\epsilon c l}$$

Avec:

ϵ : coefficient d'extinction molaire.

l : épaisseur de la substance en solution.

c : concentration en mol/l.

2.3. ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

L'analyse cristallographique de nos échantillons par rayons X a été effectuée par la méthode des poudres sur un diffractomètre type «D8.ADVANCE-SIEMENS».

Le principe consiste à envoyer une onde sur les atomes d'un échantillon qui deviennent des sources de rayonnement diffracté. Les échantillons ont été contenus dans un porte à échantillon situé au centre d'un goniomètre à détecteur RX relié à un compteur à gaz.

La différence de marche entre les rayons issus de deux atomes est de $2d\sin\theta$ où:

θ : l'angle de diffraction.

d : la distance entre deux atomes d'un réseau tridimensionnel.

On peut calculer les distances d_{hkl} correspondant à différents plans cristallographiques du cristal en utilisant une radiation K_α du cuivre strictement monochromatique avec $\lambda = 1,506 \text{ \AA}$. L'intensité des raies et l'angle de diffraction 2θ sont directement donnés sur

un enregistreur, ce qui permet d'obtenir les distances interréticulaires par la loi de BRAGG:

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda.$$

Avec θ : l'angle de BRAGG.

On aura ainsi une liste de valeurs d_{hkl} avec leurs intensités, cette liste nous permet à l'aide du fichier A. S. T. M d'identifier les phases cristallines existantes dans le solide analysé.

3. TESTS CATALYTIQUES DE L'OXYDATION DU PHENOL PAR LE PEROXYDE D'HYDROGENE

La concentration du phénol dans le mélange réactionnel été suivie au cours du temps par spectroscopie UV-vis (UV-1601PC-SHIMADZU, $\lambda = 270$ nm).

Expérimentalement, on a établi une courbe d'étalonnage qui relie l'absorbance à la concentration ($A=f(C)$) à partir de solutions de phénol de concentrations connues (Figure.1).

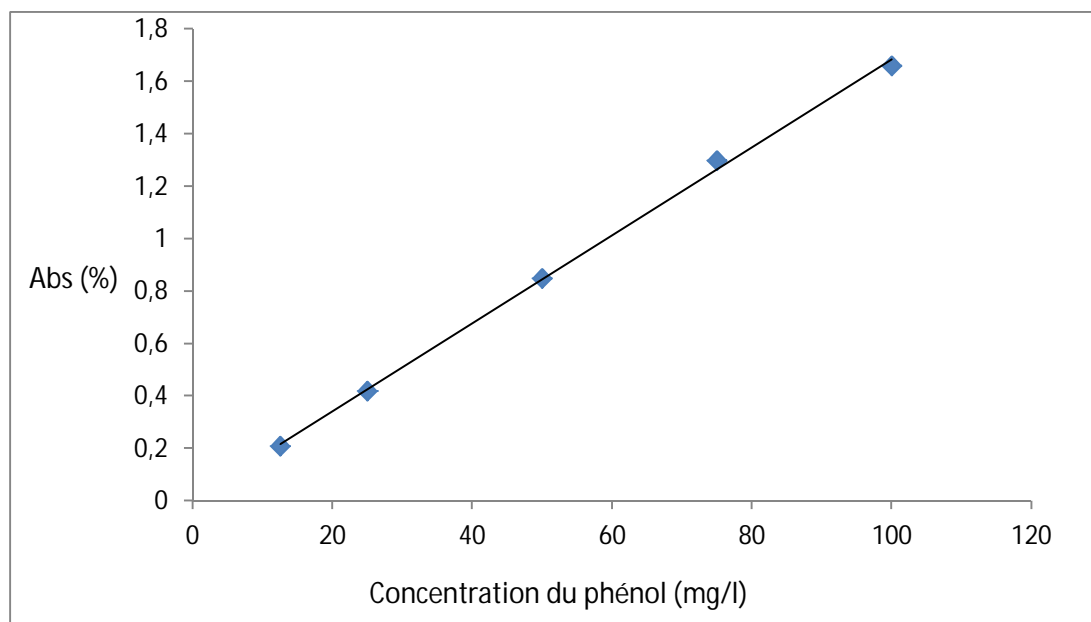


Figure.1 : Courbe d'étalonnage.

En tenant compte de cette droite d'étalonnage, nous calculons la concentration réelle du prélèvement.

4. CALCUL DES PARAMETRES DE RERACTIVITE

Pour évaluer les résultats des tests catalytiques, nous avons utilisé la définition du taux de conversion.

Le taux de conversion ou taux de transformation globale noté TTG est défini par le rapport entre le nombre de moles de réactif transformées et le nombre de moles de réactif introduites dans le réacteur.

$$\text{TTG (\%)} = \frac{\text{Nombre de moles de réactif transformées}}{\text{Nombre de moles de réactif introduites}} \times 100$$

ملخص:

هذا العمل هو تجميع وتوصيف *hétéropolysels* الهيكلية و الملمس تم تحديد الخصائص. و بواسطة الأشعة تحت الحمراء الطيفي للأشعة فوق البنفسجية، XRD . تم تقييم أداء الحفاز لل مركبات توليفها في رد فعل تدهور الفينول . المنتجات التي تم الحصول عليها هي H_2O (Léau) و ثاني أكسيد الكربون (CO_2) . النتيجة الرئيسية التي تم الحصول عليها هي تحويل 98 % من الفاناديوم *polyoxometallate* منشطات.

Résumé :

Le présent travail porte la synthèse et la caractérisation des heteropolysels .les propriétés texturales et structurale ont été déterminées par la spectroscopie IR, UV, par DRX.

Les performances catalytiques des composés synthétisés ont été évaluées dans la réaction de dégradation de phénol.

Les produits obtenus sont Léau (H_2O), et le dioxyde de carbone (CO_2).

Le principale résultat obtenu est une conversion de 98% pour le polyoxometallate dope au vanadium.

Abstract:

The present work deals with the synthesis and characterization of heteropolysels .the textural and structural properties were determined by IR spectroscopy, UV, XRD.

The catalytic performance of the synthesized compounds was evaluated in the degradation reaction of phenol.

The Product obtained are water (H_2O) and carbone dioxyde (CO_2).

The main result obtained is a 98% conversion to the polyoxometalate dope vanadium.