



Université Sidi Mohammed Ben Abdellah
Faculté des Sciences Dhar El Mahraz-Fès
Centre d'Etudes Doctorales
"Sciences et Technologies"

**Formation Doctorale : Ressources Naturelles, Environnement et
Développement Durable**

Discipline : Chimie

Spécialité : Matériaux et Génie des Procédés

Laboratoire : Catalyse, Matériaux et Environnement

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

EL GAID OUMI Abdelali

**ÉTUDE DE L'ÉLIMINATION DU PHÉNOL EN MILIEU AQUEUX
PAR PROCÉDÉS D'ADSORPTION ET OXYDATION CATALYTIQUE**

Soutenue le 30/09/2017 devant le jury composé de :

| | | |
|-------------------------------------|---|------------------------------|
| Pr. EL ACHQAR Abdelrhani | Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès | Président |
| Pr. BENSITEL Mohamed | Ecole Nationale des Sciences Appliqués - El Jadida | Rapporteur |
| Pr. TALEB Abdeslam | Faculté des Sciences et Techniques - Mohammedia | Rapporteur |
| Pr. CHAOUCH Mehdi | Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès | Rapporteur |
| Pr. ZERROUQ Farid | Ecole Supérieure de Technologie - Fès | Examineur |
| Pr. ZAITAN Hicham | Faculté des Sciences et Techniques - Fès | Examineur |
| Pr. TOYIR Jamil | Faculté Polydisciplinaire -Taza | Examineur |
| Pr. CHAOUNI BENABDALLAH Aziz | Ecole Supérieure de Technologie - Fès | Directeur de thèse |
| Pr. KHERBECHE Abdelhak | Ecole Supérieure de Technologie - Fès | Co-Directeur de thèse |

Remerciements

Les travaux de cette thèse ont été réalisés au Laboratoire de Catalyse Matériaux et Environnement (LCME) de l'Ecole Supérieure de Technologie de Fès, au Laboratoire de Biochimie de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Fès et au Laboratoire de Chimie de Centre Instrumental Physicochimique pour le Développement de la Recherche Appliquée (CIDIA), Université de Las Palmas de Gran Canaria (Espagne) dans le cadre de stage en mobilité internationale *Erasmus Plus KA107*.

Je remercie chaleureusement mon encadrant de thèse Monsieur **Aziz CHAOUNI BENABDALLAH** et mon Co-encadrant Monsieur **Abdelhak KHERBECHE** pour l'intérêt constant qu'ils ont apporté à l'égard de ce travail. Je leur exprime ici toute ma reconnaissance de m'avoir accordé leur confiance, leur disponibilité, leurs encouragements et de m'avoir fait bénéficier de leurs connaissances scientifiques.

Je tiens à remercier vivement Madame **Anissa LAHRICHI**, Professeur à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Fès, de m'avoir accueilli dans son Laboratoire de Biochimie pour effectuer un stage.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à l'équipe de photocatalyse FEAM de centre CIDIA sous l'encadrement de Professeur **José-Miguel Doña Rodríguez** et co-encadrement de Professeur **Elisenda Polido Melián** et Professeur **Óscar Manuel González Díaz**. Je les remercie pour la confiance qu'ils m'ont accordée pour effectuer mon stage à leur laboratoire et avoir envisagé la voie très innovante dans le domaine de la photocatalyse.

Mes remerciements vont à Monsieur **Abdelrhani EL ACHQAR**, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès, pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant de le juger et de présider le jury.

Je remercie Monsieur **Mohamed BBENSITEL**, Professeur à L'Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'El Jadida, Monsieur **Abdeslam TALEB**, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia, et Monsieur **Mehdi CHAOUCH**, Professeur à la Faculté des Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès, pour avoir accepté de faire partie du jury en tant que rapporteurs de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **Farid ZERROUQ**, Professeur à L'Ecole Supérieure de Technologie de Fès, Monsieur **Hicham ZAITAN**, Professeur à la

Faculté des Faculté des Sciences et Techniques de Fès, et Monsieur **Jamil TOYIR**, Professeur à la Faculté Polydisciplinaire de Taza, d'avoir pris le temps de juger et examiner ce travail.

Je ne saurais oublier d'adresser mes remerciements au Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (*CNRST*) de m'avoir attribué une bourse d'excellence.

Je souhaiterais remercier tous les professeurs, les doctorants et les techniciens de l'Ecole Supérieure de Technologie de Fès qui m'ont apporté une aide morale ou matérielle tout au long de ce travail.

Enfin, je voudrais remercier très chaleureusement mes parents, mes frères et tous mes amis pour leurs soutiens durant la préparation de ma thèse et pour leur assistance le jour de ma soutenance.

RÉSUMÉ

L'impact de l'augmentation de la toxicité des eaux chargées en micropolluants organiques tels que les phénols et ses conséquences sur l'environnement stimule la recherche sur des méthodes viables pour préserver notre écosystème et lutter contre sa pollution et sa dégradation.

L'adsorption et l'oxydation catalytique restent les plus prometteuses techniques visées par les chercheurs pour traiter les effluents organiques. C'est pourquoi le présent travail de recherche consiste à étudier l'élimination du phénol en milieu aqueux par adsorption et deux procédés d'oxydation avancés : oxydation en voie humide catalysée (OVHC) par H_2O_2 en présence des catalyseurs (cuivre et cobalt) supportés et oxydation par photocatalyse par le système UV/ TiO_2 . Plusieurs techniques d'analyses physicochimiques ont été sollicités (XPS, DRX, DRS, FRX, IRTF, MET, MEB, TG-DSC et surface spécifique de BET).

L'adsorption du phénol sur la pyrophyllite brute et traitée par l'acide HCl a été étudiée. Le traitement acide a un effet positif sur la surface spécifique et la capacité d'adsorption du phénol de la pyrophyllite. Les paramètres physicochimiques (masse d'adsorbant, concentration initiale du phénol, pH, vitesse d'agitation et température) ont bien influencé le processus d'adsorption. En outre, une étude de modélisation, cinétique et thermodynamique ont permis d'apporter plus d'informations sur le comportement du système phénol/pyrophyllite.

Nous avons préparé des catalyseurs hétérogènes par imprégnation dont le cuivre et le cobalt représentent les phases actives. Les deux métaux ont été supportés sur l'argile brute et sur l'argile zéolitée par traitement alcalin en utilisant NaOH comme agent minéralisant. Les catalyseurs supportés sur la zéolite hydroxysodalite synthétisée $Na_8[AlSiO_4]_6(OH)_2 \cdot 4H_2O$ ont montré une bonne activité catalytique par rapport à ceux supportés sur l'argile brute, leur présence provoque une dégradation totale du phénol par H_2O_2 sans toxicité et avec une bonne minéralisation sous les conditions optimales des paramètres physicochimiques (pH, température, masse du catalyseur et concentration du H_2O_2) déterminées à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences en utilisant le plan composite centré.

La méthode sol-gel a été utilisée pour préparer des photocatalyseurs nanocomposites pyrophyllite- TiO_2 en utilisant le tétrabutoxyde de titane (IV) comme précurseur. Ces photocatalyseurs montrent une activité photocatalytique performante sous irradiation UV en comparaison avec les oxydes de titane purs choisis comme références, ECT1023t et Aeroxide P25. La photodégradation en présence de 1,5%Ag/PTi750, nanocomposite dopé par l'argent et calciné à $750^\circ C$, montre une dégradation totale du phénol aux conditions limites des paramètres physicochimiques (pH, masse du photocatalyseur et concentration du H_2O_2) avec une bonne minéralisation et un faible taux de toxicité.

Mots clés : phénol, argile, pyrophyllite, adsorption, zéolite, OVHC, catalyseurs hétérogènes, optimisation, nanocomposite, photocatalyse.

ABSTRACT

The impact of increasing of the toxicity of organic micropollutants waters such as phenols and its environmental consequences stimulates the research for viable methods for preserving our ecosystem and combating its pollution and degradation.

Adsorption and catalytic oxidation are the most promising techniques investigated by researchers for treating organic effluents. That is why the present research articulated around the study of the elimination of phenol in aqueous medium by adsorption and two advanced oxidation processes: catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) in the presence of supported catalysts (copper and cobalt) and photocatalytic oxidation by UV/TiO₂ system. Several techniques have been sought: XPS, XRD, DRS, XRF, FTIR, TEM, SEM, TG-DSC and BET specific surface area.

The adsorption of phenol on raw and treated pyrophyllite by HCl acid was studied. Acidic treatment of pyrophyllite has a positive effect on its specific surface area and adsorption capacity of phenol. The physicochemical parameters (adsorbent loading, initial phenol concentration, pH, stirring velocity and temperature) well influenced the adsorption process. In addition, modeling, kinetic and thermodynamic studies have provided more information on phenol/pyrophyllite system behavior.

We have prepared heterogeneous catalysts by impregnation whose copper and cobalt represent active phases. Both metals were supported on raw and zeolitized clay by alkaline treatment using NaOH as mineralizing agent. The supported catalysts on synthesized hydroxysodalite zeolite Na₈[AlSiO₄]₆(OH)₂·4H₂O have shown a good catalytic activity in comparably to those supported on raw clay, their presence causes complete degradation of phenol by H₂O₂ without toxicity and with a good mineralization under optimal physicochemical parameters (temperature, catalyst loading and H₂O₂ concentration) obtained by the experimental design methodology using composite central design.

The sol-gel method was used to prepare pyrophyllite-TiO₂ nanocomposite photocatalysts using titanium tetrabutoxide (IV) as precursor. These photocatalysts show a high photocatalytic activity under UV irradiation in comparison with pure titanium oxides chosen as references, ECT1023t and Aeroxide P25. The photodegradation in the presence of 1,5%Ag/PTi750, a silver-doped nanocomposite and calcined at 750°C, shows total phenol degradation at the limiting conditions of physicochemical parameters (pH, photocatalyst loading and H₂O₂ concentration) with a good mineralization and low toxicity.

Keywords: phenol, clay, pyrophyllite, adsorption, zeolite, CWPO, heterogeneous catalysts, optimization, nanocomposite, photocatalysis.

Liste des abréviations

- LCME** : Laboratoire de Catalyse, Matériaux et Environnement
- CIDIA** : Centro Instrumental Químico-Físico para el Desarrollo de Investigación Aplicada
- FEAM** : Fotocatálisis y Espectroscopia Aplicada al Medioambiente
- DCO** : Demande Chimique en Oxygène
- POA** : Procédés d'Oxydation Avancés
- OPH** : Oxydation par le peroxyde d'Hydrogène
- BV** : Bande de Valence
- BC** : Bande de Conduction
- OVH** : Oxydation en Voie Humide
- OVHT** : Oxydation en Voie Humide Thermique
- OVHS** : Oxydation en Voie Humide Supercritique
- OVHC** : Oxydation en Voie Humide Catalysée
- USEPA** : United States of Environmental Protection Agency
- AIPOA** : Association Internationale Pour l'Etude des Argiles
- IZA** : International Zeolite Association
- PBU** : Unité de Construction Primaire
- SBU** : Unité de Construction Secondaire
- CBU** : Unité de Construction Composite
- FD** : Densité de Squelette
- HS** : Hydroxysodalite
- SOD** : Sodalite
- MEB** : Microscopie Electronique à Balayage
- EDAX** : Micro-analyse par Dispersion d'Energie des Rayons X
- MET** : Microscopie Electronique à transmission
- DRX** : Diffraction des Rayons X
- FRX** : Fluorescence à Rayons X
- IRTF** : Infrarouge à Transformée de Fourier
- BET** : Brunauer, Emmet et Teller
- BJH** : Barrett, Joyner et Halende
- TG-DSC** : Thermoanalyse (TG : Thermogravimétrie ; DSC : Calorimétrie Différentielle à Balayage)
- XPS** : Spectrométrie Photoélectronique X

DRS : Spectrométrie de Réflexion Diffuse

ICP-AES : Spectrométrie d'Emission Plasma à Couplage Inductif

SAAF : Spectroscopie d'Absorption Atomique à Flamme

HPLC : Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performnce

COT : Carbone Organique Total

NDIR : Capteur Infrarouge Non Dispersif

CT : Carbone Total

PB : Argile Brute

PT : Argile Traitée à l'acide HCl

PZ : Argile Zéolitisée

2,5%M/S : Catalyseur hétérogène (2,5% : Pourcentage imprégné du métal ; M : Métal (Cu ou Co) ; S : Support (PB ou PZ))

MSR : Méthode de Surface de Réponse

CCD : Plan Composite Centré

PTiX : Photocatalyseur nanocomposte pyrophyllite-TiO₂ (X : Température de calcination)

ECT1023t : Photocatalyseur élaboré par le groupe FEAM (E : Ethanol ; C : Acide citrique ; T : Tétrabutoxyde de titane (IV) ; 1023 : Température de calcination (K) ; t : tamisé à 63 µm)

P25 : Photocatalyseur commerciale type TiO₂ Aeroxide

1,5%Ag/S : Photocatalyseur (1,5%Ag : Pourcentage photo-déposé d'argent ; S : PTiX, ECT1023t ou P25)

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure I.1 : Mécanisme simplifié de dégradation photocatalytique | 13 |
| Figure I.2 : Schéma de maille de TiO_2 sous forme anatase et rutilé | 14 |
| Figure I.3 : Schéma réactionnel de l'oxydation du phénol selon Devlin et Harris | 23 |
| Figure I.4 : Structure générale des phyllosilicates | 26 |
| Figure I.5 : Eléments structuraux des phyllosilicates (les tétraèdres et les octaèdres)..... | 27 |
| Figure I.6 : Structure de la pyrophyllite | 29 |
| Figure I.7 : Combinaison polymérique d'unités de construction primaires (PBU) | 31 |
| Figure I.8 : Les 23 unités de construction secondaires (SBU) répertoriées | 32 |
| Figure I.9 : Formation des zéolites à partir d'une même unité CBU, passant par la combinaison d'unités PBU en unités SBU | 33 |
| Figure I.10 : Structure de zéolite type SOD | 33 |
| Figure I.11 : Structure cubique des différentes formes de HS | 34 |
| Figure I.12 : Influence de la température et du temps de synthèse sur la zéolite | 34 |
| Figure I.13 : Surface de réponse de deux facteurs | 42 |
| Figure II.1 : Schéma principe de fonctionnement du MEB | 44 |
| Figure II.2 : Schéma principe de fonctionnement du MET | 45 |
| Figure II.3 : Principe de la diffraction des rayons X et de la loi de Bragg | 46 |
| Figure II.4 : Schéma principe de fonctionnement du FRX | 47 |
| Figure II.5 : Schéma principe de fonctionnement de l'IRTF | 48 |
| Figure II.6 : Dispositif d'analyse thermique TG-DSC | 51 |
| Figure II.7 : Schéma principe de fonctionnement du XPS | 52 |
| Figure II.8 : Schéma principe de fonctionnement du DRS | 53 |
| Figure II.9 : Schéma principe de fonctionnement de l'ICP-AES | 54 |
| Figure II.10 : Schéma principe de fonctionnement du SAAF | 55 |
| Figure II.11 : Schéma principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-Visible..... | 56 |
| Figure II.12 : Schéma principe de fonctionnement du HPLC | 56 |
| Figure II.13 : Schéma principe de fonctionnement du COT-mètre..... | 58 |
| Figure II.14 : Etapes de transformation de l'argile en zéolite | 60 |
| Figure II.15 : Schéma explicatif du phénomène de photodéposition étudiée | 61 |
| Figure III.1 : Spectres DRX du PB et PT | 63 |
| Figure III.2 : Image MET du PB. | 64 |
| Figure III.3 : Image MET du PT. | 64 |

| | |
|--|-----|
| Figure III.4 : Spectres IRTF du PB et PT..... | 65 |
| Figure III.5 : Isotherme BET du PB..... | 67 |
| Figure III.6 : Isotherme BET du PT..... | 67 |
| Figure III.7 : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la masse d'adsorbant..... | 69 |
| Figure III.8 : Capacité d'adsorption en fonction du temps de contact à différentes concentrations..... | 70 |
| Figure III.9 : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction du pH..... | 71 |
| Figure III.10 : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la température..... | 71 |
| Figure III.11 : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la vitesse d'agitation..... | 72 |
| Figure III.12 : Evolution du redementment en fonction du temps aux conditions optimales.. | 73 |
| Figure III.13 : Cinétiques de pseudo premier ordre..... | 74 |
| Figure III.14 : Cinétiques de pseudo deuxième ordre..... | 75 |
| Figure III.15 : Tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ | 76 |
| Figure III.16 : Modélisation par équation de Langmuir..... | 78 |
| Figure III.17 : Modélisation par équation de Freundlich..... | 79 |
| Figure IV.1 : Schéma des étapes de préparation du PZ..... | 81 |
| Figure IV.2 : Isotherme BET du PZ..... | 83 |
| Figure IV.3 : Distribution de la taille des pores du PZ..... | 83 |
| Figure IV.4 : Diffractogramme du PZ..... | 84 |
| Figure IV.5 : Images MEB du PZ..... | 85 |
| Figure IV.6 : Images MET du PZ..... | 86 |
| Figure IV.7 : Représentation schématique de trois différentes phases du HS..... | 86 |
| Figure IV.8 : Spectre IRTF du PZ..... | 87 |
| Figure IV.9 : Analyse thermique TG-DSC du PZ..... | 88 |
| Figure IV.10 : Diffractogrammes des catalyseurs..... | 90 |
| Figure IV.11 : Spectres XPS des catalyseurs à base de cobalt..... | 91 |
| Figure IV.12 : Spectres XPS des catalyseurs à base de cuivre..... | 92 |
| Figure IV.13 : Effet de la concentration du H_2O_2 sur la dégradation du phénol..... | 93 |
| Figure IV.14 : Effet de la température sur la dégradation du phénol..... | 94 |
| Figure IV.15 : Effet de la masse du catalyseur sur la dégradation du phénol..... | 94 |
| Figure IV.16 : Effet du pH sur la dégradation du phénol..... | 95 |
| Figure IV.17 : Surfaces de réponse par rapport à Y_1 | 100 |
| Figure IV.18 : Surfaces de réponse par rapport à Y_2 | 100 |
| Figure IV.19 : Evolution de la dégradation du phénol aux conditions optimales..... | 101 |

| | |
|---|-----|
| Figure IV.20 : Evolution de la minéralisation du phénol aux conditions optimales | 102 |
| Figure IV.21 : Evolution des sous-produits de la réaction en présence de 2,5%Co/PZ | 103 |
| Figure IV.22 : Evolution des sous-produits de la réaction en présence de 2,5%Cu/PZ | 103 |
| Figure IV.23 : Analyse du H ₂ O ₂ résiduel | 104 |
| Figure IV.24 : Analyse du métal dissous | 104 |
| Figure IV.25 : Evolution de la dégradation, de la minéralisation et de la toxicité en présence de 2,5%Co/PZ | 105 |
| Figure IV.26 : Evolution de la dégradation, de la minéralisation et de la toxicité en présence de 2,5%Cu/PZ | 106 |
| Figure V.1 : Schéma des étapes de préparation du photocatalyseur PTiX | 108 |
| Figure V.2 : Schéma des étapes de préparation du ECT1023t..... | 109 |
| Figure V.3 : Dispositif expérimental de photodéposition | 110 |
| Figure V.4 : Dispositif expérimental de test photocatalytique..... | 110 |
| Figure V.5 : Spectres DRS des photocatalyseurs non dopés..... | 111 |
| Figure V.6 : Spectres DRS des photocatalyseurs dopés..... | 111 |
| Figure V.7 : Spectres IRTF des photocatalyseurs | 113 |
| Figure V.8 : Spectres IRTF des photocatalyseurs après interaction avec l'eau | 113 |
| Figure V.9 : Diffractogrammes des photocatalyseurs non dopés..... | 114 |
| Figure V.10 : Diffractogrammes des photocatalyseurs dopés..... | 115 |
| Figure V.11 : Spectres XPS des photocatalyseurs dopés | 116 |
| Figure V.12 : Analyse EDAX des photocatalyseurs non dopés..... | 118 |
| Figure V.13 : Etude d'adsorption du phénol avant irradiation..... | 119 |
| Figure V.14 : Photodégradation du phénol en fonction de type de photocatalyseur | 119 |
| Figure V.15 : Pourcentage de minéralisation du phénol en fonction de type de photocatalyseur | 120 |
| Figure V.16 : Effet de dopage par l'argent sur l'activité catalytique des photocatalyseurs... | 121 |
| Figure V.17 : Effet du pH sur la photodégradation du phénol | 122 |
| Figure V.18 : Effet de la concentration du H ₂ O ₂ sur la photodégradation du phénol | 123 |
| Figure V.19 : Effet de la masse du photocatalyseur sur la photodégradation du phénol | 124 |
| Figure V.20 : Evolution de l'activité catalytique des photocatalyseurs dopés sous les conditions optimales..... | 125 |
| Figure V.21 : Evolution de l'inhibition de luminiscence de la bactérie Vibrio Fischeri durant la photodégradation du phénol sous les conditions optimales | 126 |
| Figure V.22 : Cycles de réutilisation des photocatalyseurs dopés | 126 |

Liste des tableaux

| | |
|---|-----|
| Tableau I.1 : Différences principales entre les deux types d'adsorption | 9 |
| Tableau I.2 : Quelques propriétés physicochimiques du phénol..... | 19 |
| Tableau I.3 : Classification des phyllosilicates 1:1 et 2:1 | 28 |
| Tableau II.1 : Conditions d'analyse par HPLC | 57 |
| Tableau III.1 : Les bandes infrarouges et leurs attributions | 65 |
| Tableau III.2 : Analyses chimiques par la fluorescence X du PB et PT | 66 |
| Tableau III.3 : Surface spécifique et propriétés poreuses du PB et PT | 66 |
| Tableau III.4 : Régénération des adsorbants PB et PT après calcination à 500 °C..... | 73 |
| Tableau III.5 : Paramètres caractéristiques des cinétiques de premier et de deuxième ordre .. | 75 |
| Tableau III.6: Paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du phénol..... | 76 |
| Tableau III.7 : Paramètres du modèle de Langmuir et de Freundlich | 78 |
| Tableau IV.1 : Analyses chimiques du PB et PZ | 82 |
| Tableau IV.2 : Surface spécifique et propriétés poreuses du PZ | 82 |
| Tableau IV.3 : Quantité du métal qui passe dans l'eau par les catalyseurs..... | 89 |
| Tableau IV.4 : Surface spécifique et propriété poreuse des catalyseurs | 91 |
| Tableau IV.5 : Analyses chimiques élémentaires par XPS | 92 |
| Tableau IV.6: Description des variables et leurs niveaux | 96 |
| Tableau IV.7 : Matrice expérimentale..... | 97 |
| Tableau IV.8 : Résultats d'analyse de la variance ANOVA | 98 |
| Tableau IV.9 : Corrélation et qualité du modèle | 98 |
| Tableau IV.10 : Analyse statistique par test de Student..... | 99 |
| Tableau IV.11 : Conditions optimales établies | 101 |
| Tableau IV.12 : Sous-produits de la réaction d'oxydation du phénol..... | 102 |
| Tableau IV.13 : Cycles de réutilisation des photocatalyseurs dopés | 105 |
| Tableau V.1 : Energies de gap des photocatalyseurs | 112 |
| Tableau V.2 : Composition massique et taille des particules des photocatalyseurs | 115 |
| Tableau V.3 : Surfaces spécifiques des photocatalyseurs | 117 |
| Tableau V.4 : Conditions limites des paramètres physicochimiques..... | 124 |

Sommaire

| | |
|-----------------------------------|----------|
| Introduction générale..... | 1 |
|-----------------------------------|----------|

Chapitre I : Synthèse bibliographique

| | |
|---|----------|
| I. Procédés de traitement des polluants organiques..... | 7 |
| I.1. Traitements physiques | 7 |
| I.2. Traitements biologiques..... | 7 |
| I.2.1. Traitement aérobie..... | 7 |
| I.2.2. Traitement anaérobie | 7 |
| I.3. Traitements physicochimiques..... | 8 |
| I.3.1. Evaporation | 8 |
| I.3.2. Incinération | 8 |
| I.3.3. Coagulation, Flocculation et Flottation | 8 |
| I.3.4. Adsorption | 8 |
| I.3.5. Echange d'ions | 9 |
| I.4. Traitements chimiques | 9 |
| I.4.1. Procédés chimiques classiques | 10 |
| I.4.2. Procédés d'oxydation électrochimique..... | 10 |
| I.4.3. Procédés d'oxydation avancés..... | 10 |
| I.4.3.1. Oxydation par l'ozone..... | 10 |
| I.4.3.2. Oxydation par le peroxyde d'hydrogène | 11 |
| I.4.3.3. Photocatalyse | 12 |
| I.4.3.4. Sonolyse | 14 |
| I.5. Procédés d'oxydation par voie humide | 15 |
| I.5.1. Oxydation par Voie Humide Thermique | 16 |
| I.5.2. Oxydation par Voie Humide Supercritique | 16 |
| I.5.3. Oxydation par Voie Humide Catalysée | 17 |
| I.5.3.1. Catalyseurs d'OVHC | 17 |
| I.5.3.1.1. Catalyseurs homogènes | 17 |
| I.5.3.1.2. Catalyseurs hétérogènes | 17 |
| I.5.3.2. Méthodes de préparations des catalyseurs hétérogènes | 18 |
| I.5.3.3. Désactivation des catalyseurs hétérogènes | 18 |
| I.5.3.4. Régénération des catalyseurs hétérogènes | 19 |

| | |
|---|-----------|
| II. L'oxydation par voie humide catalysée du phénol | 19 |
| II.1. Le phénol : molécule modèle..... | 19 |
| II.1.1. Synthèse industrielle..... | 19 |
| II.1.2. Utilisations..... | 20 |
| II.1.3. Principales sources d'exposition | 20 |
| II.1.4. Comportement dans l'environnement | 21 |
| II.1.5. Toxicité..... | 21 |
| II.2. OVHC du phénol..... | 23 |
| III. Matériaux aluminosilicates étudiés..... | 25 |
| III.1. Les argiles | 25 |
| III.1.1. Minéralogie et cristallographie des argiles | 25 |
| III.1.2. Types structuraux et classifications des argiles | 27 |
| III.1.3. Pyrophyllite | 28 |
| III.1.4. Altération des argiles..... | 30 |
| III.2. Les zéolites | 30 |
| III.2.1. Historique | 30 |
| III.2.2. Structure, propriétés et composition chimique des zéolites | 31 |
| III.2.3. Hydroxysodalite | 33 |
| III.2.4. Synthèse des zéolites..... | 35 |
| III.2.5. Différentes familles des zéolites | 36 |
| III.2.6. Principales applications des zéolites | 36 |
| IV. Plans d'expériences..... | 38 |
| IV.1. Pourquoi faire des plans d'expériences ?..... | 39 |
| IV.2. Formulation du problème | 39 |
| IV.3. Etapes de la démarche de la méthode d'expériences | 39 |
| IV.4. Modélisation des plans d'expériences..... | 39 |
| IV.5. Types des plans d'expériences..... | 40 |
| IV.6. Optimisation par la méthode de surface de réponse | 41 |
| IV.6.1. Notion de la surface de réponse | 41 |
| IV. 6.2. Modélisation et statistique des données | 42 |

Chapitre II: Techniques expérimentales

| | |
|---|-----------|
| I. Techniques d'analyses et de caractérisation | 44 |
| I.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)..... | 44 |

| | |
|---|-----------|
| I.2. Microscope électronique à transmission (MET) | 45 |
| I.3. Diffraction des rayons X (DRX) | 46 |
| I.4. Spectroscopie de fluorescence à rayons X (FRX) | 47 |
| I.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)..... | 48 |
| I.6. Mesure de surface spécifique par la méthode de BET..... | 48 |
| I.7. Thermo-analyse TG-DSC | 50 |
| I.8. Spectrométrie photoélectronique X (XPS) | 51 |
| I.9. Spectroscopie UV-Vis de réflexion diffuse (DRS)..... | 52 |
| I.10. Spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif (ICP-AES)..... | 53 |
| I.11. Spectroscopie d'absorption atomique flamme (SAAF)..... | 54 |
| I.12. Spectrophotométrie UV-visible | 55 |
| I.13. Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)..... | 56 |
| I.14. Carbone organique totale (COT) | 57 |
| I.15. Analyse de toxicité par luminescence de la bactérie Vibrio Fisheri..... | 58 |
| II. Méthodes de synthèse..... | 59 |
| II.1. Synthèse de zéolite par traitement alcalin de l'argile | 59 |
| II.2. Méthode de synthèse par imprégnation | 60 |
| II.3. Méthode de synthèse par voie sol-gel..... | 61 |
| II.4. Méthode de synthèse par photodéposition..... | 61 |

Chapitre III : Adsorption du phénol sur la pyrophyllite

| | |
|---|-----------|
| I. Préparation des matériaux adsorbants | 63 |
| I.1. L'argile brute | 63 |
| I.2. L'argile traitée par HCl..... | 63 |
| II. Caractérisation des adsorbants..... | 63 |
| II.1. Analyse par diffraction des rayons X | 63 |
| II.2. Analyse par microscopie électronique à transmission..... | 64 |
| II.3. Analyse par spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier | 64 |
| II.4. Analyse chimique élémentaire par spectrométrie de fluorescence X..... | 65 |
| II.5. Mesure de la surface spécifique par la méthode de BET | 66 |
| III. Etude de l'adsorption du phénol par PB et PT | 68 |
| III.1. Protocole expérimentale d'adsorption | 68 |
| III.2. Influence des paramètres physicochimiques sur l'adsorption..... | 68 |
| III.3. Etude cinétique de l'adsorption..... | 73 |

| | |
|--|-----------|
| III.4. Etude thermodynamique de l'adsorption | 75 |
| III.5. Modélisation de l'adsorption..... | 77 |
| Conclusion..... | 79 |

**Chapitre IV : OVHC du phénol par H₂O₂ en présence des catalyseurs
(Cu et Co) supportés sur la pyrophyllite**

| | |
|--|-----------|
| I. Traitement alcalin de la pyrophyllite..... | 81 |
| I.1. Protocole expérimentale | 81 |
| I.2. Caractérisation | 81 |
| I.2.1. Analyse chimique élémentaire par spectrométrie de fluorescence X | 81 |
| I.2.2. Mesure de la surface spécifique par la méthode de BET | 82 |
| I.2.3. Analyse par diffraction des rayons X | 83 |
| I.2.4. Analyse par microscopie électronique à balayage | 84 |
| I.2.5. Analyse par microscopie électronique à transmission | 85 |
| I.2.6. Analyse par l'infrarouge à transformée de Fourier | 86 |
| I.2.7. Thermo-analyse TG-DSC | 87 |
| II. Préparation des catalyseurs | 88 |
| III. Caractérisation des catalyseurs | 89 |
| III.1. Etude de rétention du métal..... | 89 |
| III.2. Caractérisation par diffraction des rayons X..... | 89 |
| III.3. Mesure de la surface spécifique par méthode de BET | 90 |
| III.4. Caractérisation par spectrométrie photoélectronique X | 91 |
| IV. Protocole expérimental d'oxydation | 93 |
| V. Effet des paramètres physicochimiques | 93 |
| VI. Optimisation de l'oxydation du phénol..... | 95 |
| VI.1. Plan expérimental..... | 95 |
| VI.2. Tableau des variables | 96 |
| VI.3. Matrice d'expériences | 96 |
| VI.4. Modèle mathématique postulé | 97 |
| VI.5. Analyse de la variance ANOVA | 97 |
| VI.6. Test de Student..... | 98 |
| VI.7. Etude graphique : surface de réponse..... | 99 |
| VI.8. L'évolution de la réaction d'oxydation sous les conditions optimales | 101 |
| VI.9. Sous-produits intermédiaires de la réaction | 102 |

| | |
|---|------------|
| VI.10. Concentration résiduelle du H ₂ O ₂ et du métal dissous..... | 103 |
| VI.11. Régénération des catalyseurs | 104 |
| VI.12. Etude de toxicité | 105 |
| Conclusion..... | 106 |

Chapitre V : Oxydation du phénol par photocatalyse (UV/TiO₂)

| | |
|--|------------|
| I. Synthèse des photocatalyseurs..... | 108 |
| I.1. Photocatalyseurs non dopés | 108 |
| I.2. Photocatalyseurs dopés par l'argent..... | 109 |
| II. Protocole expérimental de photocatalyse..... | 110 |
| III. Caractérisation des photocatalyseurs | 110 |
| III.1. Analyse par spectroscopie UV-Vis de réflectance diffuse..... | 110 |
| III.2. Analyse par infrarouge à transformée de Fourier | 112 |
| III.3. Analyse par diffraction des rayons X | 114 |
| III.4. Analyse par spectrométrie photoélectronique X | 116 |
| III.5. Analyse de surface spécifique | 116 |
| III.6. Analyse chimique élémentaire EDAX | 117 |
| IV. Tests photocatalytiques | 118 |
| IV.1. Activité photocatalytique des photocatalyseurs avant dopage..... | 118 |
| IV.2. Activité photocatalytique des photocatalyseurs dopés..... | 120 |
| IV.2.1. Effet des paramètres physicochimiques | 121 |
| IV.2.2. Activité photocatalytique aux conditions limites..... | 124 |
| IV.2.3. Cycles de réutilisation | 126 |
| Conclusion..... | 127 |
| Conclusion générale | 128 |
| Références bibliographiques | 132 |

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les composés organiques, y compris les phénols, sont parmi les polluants les plus communs dans les effluents provenant des industries du plastique, du papier, du pétrole, de résine, des teintures, et du bois [1, 2, 3]. Les phénols sont considérés comme des composés toxiques nuisibles pour la santé humaine, la vie aquatique et les plantes [4]. L'ingestion des phénols concentrés pendant de longues périodes provoque une irritation de la bouche, troubles de la vision, et la diarrhée [5]. Ils sont considérés comme l'un des polluants prioritaires par l'agence américaine de protection de l'environnement [6, 7]. La concentration maximale admissible de phénol dans l'eau potable est de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ (L'Organisation Mondiale de la Santé) [8], ce qui nécessite le développement des procédés de traitement efficaces pour l'éliminer à partir des eaux usées [9, 10]. Pour cela, diverses méthodes ont été élaborées telles que l'extraction par solvant, la dégradation microbienne, la coagulation, la précipitation, l'échange d'ions, l'adsorption et l'oxydation chimique [11, 12, 13].

L'adsorption est la technique la plus appliquée dans le traitement des eaux polluées par les matières organiques dont le charbon actif, en poudre ou en grains, s'utilise comme le plus efficace adsorbant. Les principaux inconvénients associés à ce matériau sont : le coût de régénération, la résistance et la faible résistance mécanique [14, 15]. Par conséquent l'utilisation des matériaux inorganiques naturels est devenue un champ de recherche plus visé pour nombreux chercheurs. Bien que ces matériaux peuvent se comporter différemment en raison de la variation des conditions expérimentales et des propriétés qui affectent leur efficacité telles que la surface spécifique, la taille et l'homogénéité des pores, les propriétés structurales et la facilité de la régénération [16]. Parmi les matériaux naturels inorganiques les plus utilisés pour l'élimination des polluants organiques on trouve l'argile [17, 18], une matière première abondante qui a une variété d'utilisations et des propriétés qui dépendent en grande partie de leur structure minérale et de leur composition.

Les Procédés d'Oxydation Avancées (POA) tels que l'Oxydation en Voie Humide Catalysée (OVHC) et l'oxydation photocatalytique émergent comme des nouvelles technologies alternatives et prometteuses dans le domaine de la dépollution des eaux usées. Ces procédés reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles OH^\bullet qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que O_3 , Cl_2 , ou ClO_2 . Ces radicaux sont capables de décomposer les molécules organiques difficilement biodégradables en CO_2 , H_2O et molécules moins toxiques et biologiquement dégradables.

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse s'intéressent à la valorisation d'une argile marocaine, pyrophyllite, dans le traitement du phénol en phase liquide par adsorption et deux procédés d'oxydation avancés : oxydation catalytique en voie humide par le peroxyde d'hydrogène en présence des catalyseurs de cuivre et de cobalt supportés sur l'argile et oxydation par photocatalyse sous irradiation UV et en présence des photocatalyseurs : nanocomposites pyrophyllite-TiO₂ et ECT1023t synthétisés par voie sol-gel et TiO₂ commerciale Aeroxide P25.

Le choix de l'argile comme matériau alternatif dans le traitement du phénol a été basé sur plusieurs travaux cités dans la littérature qui ont montré l'efficacité de l'utilisation de ce matériau dans le traitement des divers polluants organiques et inorganiques comme adsorbant et support catalytique vis-à-vis d'autres matériaux synthétiques coûteux tels que les charbons actifs. C'est dans cette optique que nous nous sommes intéressés à l'argile type pyrophyllite comme matériau modèle dans le traitement du phénol en phase liquide. Les articles disponibles sur le sujet font état de la performance du pyrophyllite comme matériau adsorbant dans le traitement des eaux polluées par les colorants [19, 20], les métaux [21, 22] et autres polluants [23, 24].

Le premier chapitre est dédié à une étude bibliographique sur : les procédés de traitement des polluants organiques, le phénol (polluant modèle), les aluminosilicates étudiés (les argiles et les zéolites) et les plans d'expériences.

Le deuxième chapitre expose les différentes techniques d'analyse et de caractérisation, et les méthodes de préparation et de synthèse utilisés.

Le troisième chapitre représente la modélisation et l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption du phénol sur l'argile brute ou traitée par l'acide chlorhydrique.

Le quatrième chapitre est consacré à l'oxydation catalytique par voie humide du phénol et il s'articule autour de quatre parties comme suit :

- Synthèse de zéolite hydroxysodalite par traitement alcalin de la pyrophyllite et son caractérisation.
- Préparation des catalyseurs hétérogènes, cuivre et cobalt supportés sur l'argile brute ou zéolitisée, par la méthode d'imprégnation et leur caractérisation physicochimique.

- Activité catalytique des catalyseurs préparés dans l'oxydation en voie humide catalysée du phénol par le peroxyde d'hydrogène.
- Optimisation de la réaction d'oxydation étudiée par la méthodologie des plans d'expériences.

Le cinquième chapitre qui présente la dégradation du phénol par photocatalyse par le système UV/TiO₂ est composé de quatre parties comme suit :

- Elaboration des photocatalyseurs nonocomposites par voie sol-gel.
- Dopage des photocatalyseurs par l'argent via la méthode de photodéposition.
- Caractérisation physicochimique des photocatalyseurs élaborés.
- Efficacité des photocatalyseurs dans l'oxydation du phénol par photocatalyse par le système UV/TiO₂.

Chapitre I :
Synthèse bibliographique

Au Maroc, les industries et plus particulièrement l'industrie plastique, papetière, agroalimentaire et pharmaceutique sont responsables de la majorité des rejets de polluants organiques dans le milieu naturel, le reste provenant des collectivités locales. Les industries sont aussi responsables d'une grande partie de rejets toxiques dans l'eau, elles doivent adopter des techniques nécessaires pour réduire ces nuisances à un niveau acceptable.

Cette tâche requiert des investissements, de nouvelles technologies et de nouveaux équipements. Bien que se soit une démarche coûteuse pour l'industrie, elle contribuera à réduire considérablement la pollution et à rendre l'industrie respectueuse de l'environnement. Depuis de nombreuses années l'industrie a fait des efforts notables afin de réduire et surveiller les quantités de polluants rejetées dans les milieux aquatiques. Ces efforts consentis par l'industrie visent à protéger l'environnement des impacts irréversibles pour les écosystèmes. Cette action comprend une phase de recherche de substances susceptibles d'être présentes dans le rejet dite surveillance initiale suivi d'une phase de consolidation de la surveillance pérenne de substances émises et d'une phase de proposition étayée par une analyse technico-économique ou un plan d'action.

C'est dans ce plan d'action que les critères pour juger la qualité des effluents industriels jouent un rôle important afin de trouver le traitement adéquat et diminuer ainsi les polluants dans les rejets industriels.

Pour traiter ces effluents, un procédé capable de les éliminer s'avère nécessaire. Les traitements couramment utilisés pour l'élimination des polluants dans les effluents industriels sont : les procédés physiques, biologiques, physicochimiques ou chimiques.

La partie de synthèse bibliographique ci-dessous comprend :

- Présentation des différents procédés de traitement des polluants organiques.
- Synthèse bibliographique sur le phénol : définition, utilisations, synthèse industrielle, principales sources d'exposition, procédé de traitement par l'oxydation catalytique par voie humide.
- Aperçu sur les aluminosilicates étudiés (les argiles et les zéolites).
- Rappels sur les plans d'expériences.

I. Procédés de traitement des polluants organiques

I.1. Traitements physiques

Les traitements physiques (filtration et décantation) sont appliqués pour une simple séparation mécanique solide-liquide, sans introduction des additifs chimiques. La décantation se base sur la différence de densité entre l'eau et les substances à séparer. La filtration repose sur la différence de taille entre les substances à séparer (matières colloïdales ou en suspension) et le maillage du filtre. Elles sont inapplicables pour la séparation des polluants solubles dans l'eau.

I.2. Traitements biologiques

Les traitements biologiques utilisent des micro-organismes (microfaune d'animaux, microflore de bactéries, métazoaires, protozoaires...) pour éliminer les polluants biodégradables dans l'eau. Nous pouvons distinguer le traitement aérobie en présence de l'oxygène ou anaérobie en absence de l'oxygène.

I.2.1. Traitement aérobie

Le traitement aérobie s'accompagne de la production de biomasse. Les microorganismes impliqués sont hétérotrophes, ils utilisent le carbone organique à la fois comme source d'énergie et pour la synthèse cellulaire. Le carbone organique est principalement converti en dioxyde de carbone.

Le traitement aérobie est appliqué pour les polluants biologiquement dégradables et peu concentrés. La concentration limite en DCO est de 1 g.L^{-1} . Pour le pentachlorophénol et dinitrophénol, les limites en DCO sont respectivement de 1 et 5 mg.L^{-1} [25].

I.2.2. Traitement anaérobie

La dégradation peut être divisée en deux étapes : (i) l'hydrolyse des polluants par l'action de bactéries fermentatives et acidogènes en acides gras à chaînes courtes (acide acétique), alcools (éthanol), H_2 et CO_2 . (ii) la méthanogénèse (ou gazéification) des produits intermédiaires en CO_2 et CH_4 par l'action de bactéries méthanogènes [25]. Les produits finaux de ce type de traitement sont un biogaz et une faible quantité de biomasse. Par rapport au traitement aérobie, le traitement anaérobie présente quelques avantages : la possibilité de traiter des effluents plus concentrés, la possibilité de minimiser la production de boues, la possibilité de récupérer de l'énergie sous forme de biogaz.

I.3. Traitements physicochimiques

I.3.1. Evaporation

Cette technique consiste à éliminer l'eau des effluents aqueux concentrés par action de la chaleur, solaire ou artificielle, avant l'utilisation d'autres méthodes de traitement. Elle est appliquée pour différents effluents industriels telles que les eaux huileuses issues de la pétrochimie, du raffinage, de la production de lubrifiant [26] et les eaux usées issues de l'industrie de l'aluminium [27].

I.3.2. Incinération

L'incinération consiste à brûler les contaminants présents dans les effluents concentrés à température élevée (850-1350 °C). Les inconvénients majeurs de cette technologie sont : les émissions de particules et de gaz polluants et l'investissement élevé.

I.3.3. Coagulation, Flocculation et Flottation

La coagulation sert à neutraliser les charges négatives des colloïdes (particules de tailles entre 2 et 200 nm) en ajoutant des électrolytes chargés positivement, très souvent Fe^{3+} , Al^{3+} . Les colloïdes se rassemblent sous l'effet de forces de type Van der Waals et précipitent sous forme d'un gel d'hydroxyde d'aluminium ou de fer. Ce gel amorphe forme des flocons après coagulation.

La flocculation consiste à agglomérer les flocons pour former des ensembles de tailles plus importantes qui favorisent la séparation par décantation, flottation ou filtration.

La flottation commence par l'injection de fines bulles d'air (40-70 μm) qui se fixent sur les flocons et conduisent à des produits de densité plus faible que celle de l'eau. Les flocons se dirigent vers les molécules de l'eau et sont ainsi séparés. L'inconvénient de ces méthodes est qu'elles ne sont pas performantes dans le traitement des polluants solubles dans l'eau [28, 29].

I.3.4. Adsorption

L'étude de l'adsorption des gaz sur des matériaux solides a été entamée par Langmuir (1915), Freundlich (1906), Bouhart et Adams (1920). Elle a été appliquée par la suite à la phase liquide en remplaçant la pression par la concentration. Ce phénomène d'adsorption représente l'un des plus importants procédés physicochimiques d'élimination de la majorité des polluants organiques.

L'adsorption est définie comme étant la fixation d'une substance solide, liquide ou gazeuse (adsorbat) à la surface d'un solide (adsorbant). Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à obtention d'un état auquel correspond une concentration du soluté bien déterminée, dite concentration d'équilibre. L'adsorption peut résulter de liaisons physiques faibles de type Van der Waals (adsorption physique ou physisorption) ou de liaisons chimiques (adsorption chimique ou chimisorption) (tableau I.1). Les adsorbants les plus utilisés, naturels ou synthétiques, sont les charbons actifs, les zéolites, les argiles naturelles et certaines résines synthétiques [30].

Tableau I.1 : Différences principales entre les deux types d'adsorption.

| Propriétés | Adsorption physique | Adsorption chimique |
|--------------------------|--|--|
| Type de liaison | Physique | Chimique covalente |
| Chaleur d'adsorption | $\leq 10\text{Kcal/mole}$ | $> 10\text{Kcal/mole}$ |
| Température du processus | Favorisée par un abaissement de la température | Favorisée par un accroissement de la température |
| Désorption | Facile | Difficile |
| Spécificité | Non spécifique | Spécifique (dépend de la nature des sites moléculaires associés) |

Les principaux facteurs influençant l'adsorption sont : la nature et les propriétés de l'adsorbant, l'agitation, la concentration en adsorbat, l'acidité du milieu et la température.

I.3.5. Echange d'ions

Les polluants ioniques présents dans les effluents aqueux peuvent être éliminés par échange ionique à l'aide des échangeurs d'ions non solubles dans l'eau et qui comportent des groupements fonctionnels acides ou basiques susceptibles d'échanger leurs ions mobiles avec des ions de même charge présents dans la solution. Les résines organiques synthétiques sont les plus utilisés comme échangeurs d'ions.

I.4. Traitements chimiques

L'oxydation chimique est un traitement utilisé pour des concentrations de polluants assez faibles ; la quantité de l'agent oxydant à consommer n'est donc pas très importante. Ce procédé présente certains inconvénients comme un cout élevé, une minéralisation assez faible due aux réactions secondaires qui consomment l'oxydant. Cependant, une oxydation partielle

est parfois suffisante avant traitement biologique, elle peut produire des composés facilement biodégradables. Par ailleurs, la combinaison de ces traitements avec l'illumination UV ou en présence des catalyseurs peut en améliorer l'efficacité de traitement. Les oxydants les plus fréquemment utilisés sont : le permanganate, l'ozone, le chlore et ses dérivés, le peroxyde d'hydrogène, le ferrate, l'oxygène de l'air.

I.4.1. Procédés chimiques classiques

Certains procédés d'oxydation chimique en phase aqueuse peuvent être mis en œuvre au moyen de réactifs tels que le dioxyde de chlore, le dichlore, les ions ferrate (VI) FeO_4^{2-} ou le permanganate de potassium [31] à température ambiante. Ces procédés sont peu écologiques et très onéreux selon les réactifs ajoutés.

I.4.2. Procédés d'oxydation électrochimique

Les Procédés d'oxydation électrochimique consistent à éliminer les polluants par voie électrochimique directement par activation de l'oxygène au niveau de l'anode ou indirectement par génération in situ d'espèces oxydantes telles que Cl_2 , ClO^- (à l'anode) ou H_2O_2 (à la cathode) [32].

I.4.3. Procédés d'oxydation avancés

Les procédés d'oxydation avancés reposent sur la génération de radicaux hydroxyles HO^\bullet , espèces très réactives et capables d'attaquer la majorité des composés organiques. Le recours à des réactifs coûteux, tels que O_3 et H_2O_2 , limite l'utilisation de ces procédés au traitement des eaux faiblement polluées ($\text{DCO} \leq 5 \text{ g.L}^{-1}$), qui ne nécessitent pas l'apport de trop grandes quantités d'oxydant [33].

I.4.3.1. Oxydation par l'ozone

L'efficacité de l'oxydation par l'ozone (ou l'ozonation) en destruction des virus des bactéries et de certaines algues, justifie sa principale application en désinfection des eaux de consommation. Néanmoins, cette oxydation peut également être employée en traitement des eaux industrielles. L'ozone est un oxydant puissant mais son instabilité impose qu'il soit produit in situ, ce qui engendre des coûts de fonctionnement élevés. Malgré le nombre important de recherches consacrées à ce procédé, des zones d'ombre persistent quant à son mécanisme, en particulier lors de l'utilisation d'un catalyseur. La décomposition de l'ozone en phase aqueuse passe par la formation de radicaux HO^\bullet généralement accélérée en milieu basique [34]. L'ozone attaque facilement les sites nucléophiles et les liaisons insaturées mais

oxyde plus difficilement les liaisons simples, ce qui conduit à une élimination partielle des polluants en solution.

L'efficacité du procédé peut être augmentée par l'ajout de H_2O_2 , par activation au moyen d'une irradiation ultraviolette (UV) ou par l'emploi d'un catalyseur [35].

I.4.3.2. Oxydation par le peroxyde d'hydrogène

Tout comme l'ozone, le peroxyde d'hydrogène est un agent oxydant puissant qui présente un avantage d'être un composé liquide, ce qui évite tout problème de transfert de phase.

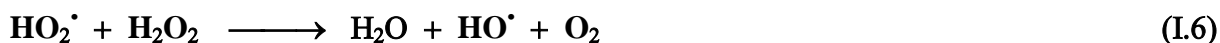
Les procédés employant cet agent oxydant sont regroupés sous l'appellation Oxydation par le Peroxyde d'Hydrogène (OPH ou WPO pour Wet Peroxide Oxidation) et en cas de présence d'un catalyseur on parle de l'Oxydation Catalytique par le Peroxyde d'Hydrogène (OCPH ou CWPO pour Catalytic Wet Peroxide Oxidation). Le procédé de Fenton, connu depuis la fin du 19^{ème} siècle [36], est le plus célèbre d'entre eux. La réaction d'oxydation se déroule de la façon décrite ci-après. Dans un premier temps, des radicaux hydroxyles sont produits par réaction entre le H_2O_2 et les ions Fe^{2+} (équation I.1). Le peroxyde d'hydrogène peut réagir avec les ions Fe^{3+} ou les radicaux HO^\bullet (équation I.2 et I.3) ainsi formés, aboutissant à la production de radicaux hydroperoxyde HO_2^\bullet possèdent un potentiel oxydant inférieur à celui des radicaux hydroxyles [37, 38].



Les radicaux HO^\bullet et HO_2^\bullet peuvent oxyder le substrat organique RH en radical alkyle par abstraction d'un proton [37, 39, 40] :



Les radicaux HO_2^\bullet conduit, par diverses réactions, à la formation d'oxygène moléculaire [38] :



Cet oxygène moléculaire peut participer aux réactions de propagation, par formation de radicaux alkylperoxyde $\text{ROO}\cdot$ (équation I.8) [39, 41].



Enfin, la décarboxylation des alkylhydroperoxydes ROOH formés selon l'équation I.9 [39, 41] provoque l'abatement du carbone organique total (équation I.10) où R' est un fragment organique possédant un nombre de carbone moins que R .



Des voies parallèles de formation et de dégradation des espèces radicalaires existent [42] mais seules les principales ont été décrites ici. De même, les réactions de terminaison radicalaire ainsi que celles menant à la formation de dimères et autres oligomères, qui ne présentent pas d'intérêt spécifique pour les présents travaux, n'ont pas été détaillées.

L'OPH nécessite un équipement relativement simple et donne jusqu'à 98 % de conversion aux conditions opératoires douces (entre 100 et 140 °C à pression atmosphérique). La production de radicaux peut être accélérée par irradiation UV-Visible [43] ou au moyen d'ultrasons [38]. Hélas, le peroxyde d'hydrogène est un oxydant coûteux et le procédé peut produire des boues qu'il faudra traiter ultérieurement. De plus, le maintien rigoureux d'un pH faible, par acidification du milieu, est requis, de façon à favoriser la décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux $\text{HO}\cdot$ et à éviter la précipitation d'hydroxydes de fer. Ces différents facteurs rendent le procédé moins attractif et onéreux.

La photolyse du peroxyde d'hydrogène est un autre POA [33], elle consiste à provoquer la rupture homolytique du peroxyde, par rayonnement UV, à une longueur d'onde inférieure à 280 nm (équation I.11). Hélas, le très faible coefficient d'absorption molaire du peroxyde d'hydrogène implique que seule une petite fraction de la lumière incidente est exploitée dans ce procédé.



I.4.3.3. Photocatalyse

Les procédés photocatalytiques font appel aux propriétés de semi-conducteurs de type oxyde (ex : TiO_2 , ZnO) ou chalcogénure (ex : CdS , ZnS), en présence de dioxygène. Relativement efficaces, ils sont peu onéreux car réalisés à température ambiante et à pression

atmosphérique. Plusieurs photocatalyseurs ont été testés mais le plus prometteur reste l'oxyde de titane TiO_2 , qui est, tout à la fois, stable, peu coûteux et performant. L'absorption d'une radiation UV par le semi-conducteur conduit à l'excitation d'un électron, qui passe de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) du matériau. Il se forme ainsi une paire électron-trou (e^-h^+) (équation I.12).



Sur la surface activée du catalyseur, les électrons excités peuvent réduire le dioxygène en ions radicalaires superoxydes (équation I.13) tandis que les trous sont capables d'oxyder l'eau et les ions hydroxydes adsorbés en radicaux hydroxyles (équation I.14 et I.15) [45]. Certains substrats adsorbés peuvent également être directement oxydés (équation I.16). Les deux principaux inconvénients de cette technique sont : (i) la séparation délicate de l'effluent traité et du dioxyde de titane, ce dernier est très pulvérulent et ayant tendance à s'agglomérer au cours de cette opération, et (ii) le faible recouvrement entre le spectre solaire et le spectre d'absorption de TiO_2 qui limite l'efficacité du procédé.

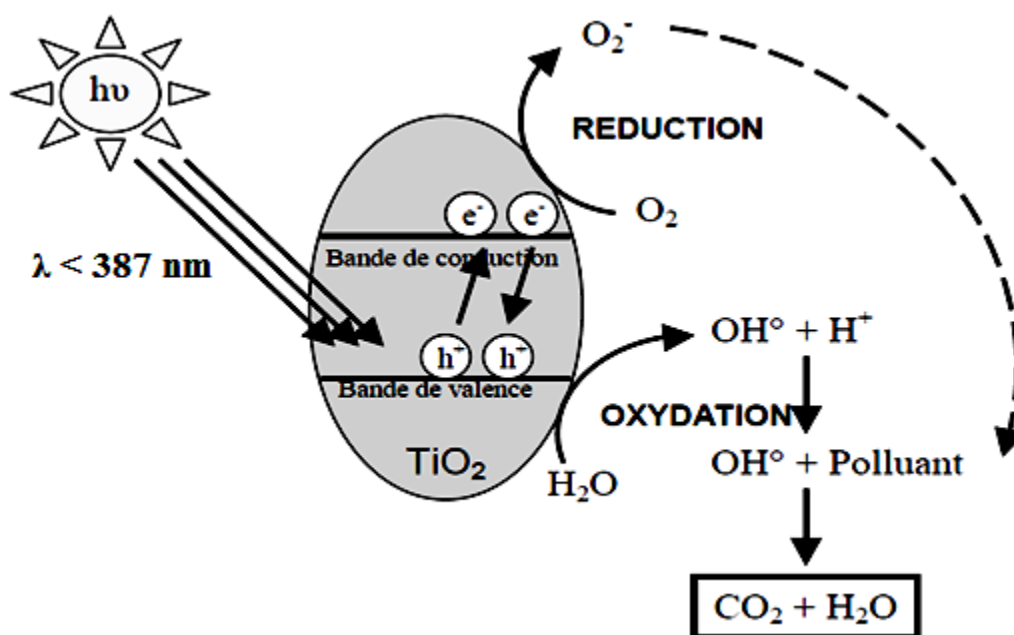
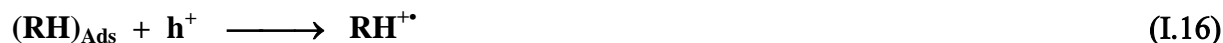


Figure I.1 : Mécanisme simplifié de dégradation photocatalytique par UV/ TiO_2 .

Le TiO_2 peut être cristallisé en trois formes différentes (figure I.2) : anatase (quadratique), rutile (tétragonale) et métastable brookite (orthorhombique). La photoactivité de l'anatase est supérieure à celle du rutile. Le TiO_2 anatase est un polymorphe stable à basse température, mais il se transforme en rutile à des températures supérieures à $500\text{-}600^\circ\text{C}$. La taille des noyaux critiques pour la formation du rutile est estimée dans l'intervalle $40\text{-}50\text{ nm}$ [46].

Le TiO_2 absorbe à des longueurs d'onde inférieures à 387 et 413 nm respectivement pour les formes anatase et rutile. Le P25 Degussa (80 % anatase - 20% rutile) est l'oxyde de titane le plus utilisé dans la plupart des applications photocatalytiques. Les secrets de synthèse de Degussa font que ce matériau n'a jamais pu être synthétisé à l'identique, puisque des mélanges reconstitués anatase-rutile avec les mêmes pourcentages ne conduisent jamais aux mêmes activités photocatalytiques. Plusieurs auteurs rapportent que le traitement thermique de TiO_2 anatase à des températures supérieures à 500°C conduit à la formation rapide du rutile, avec taille des grains plus grande que celle de l'anatase. La comparaison directe entre la photoactivité des deux polymorphes est donc nécessairement affectée par les propriétés texturales et morphologiques. Le photocatalyseur anatase-brookite a donné aussi une très bonne activité photocatalytique, identique à celle observée par l'anatase-rutile, P25 commercial [47].

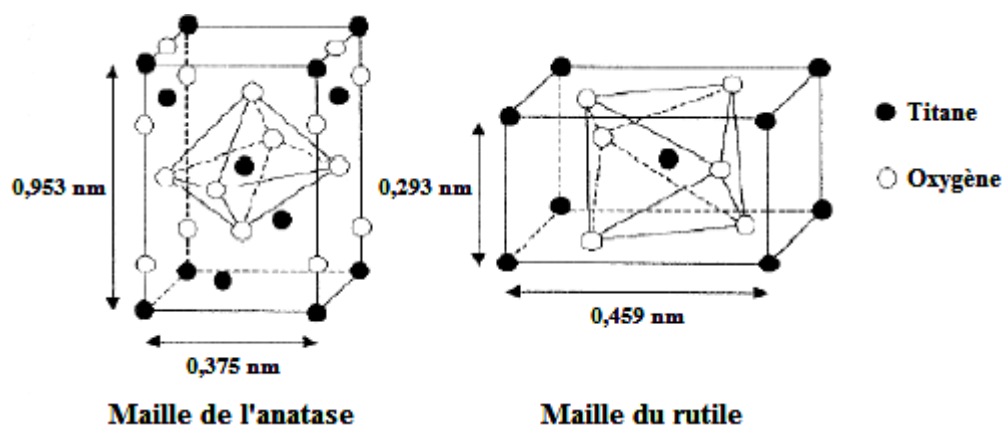


Figure I.2 : Schéma de maille de TiO_2 sous forme anatase et rutile [48].

I.4.3.4. Sonolyse [49, 50]

L'utilisation des ultrasons pour activer les réactions chimiques est de plus en plus étudiée ces dernières années (Sonochimie).

Lorsque les ondes acoustiques se propagent dans le milieu aqueux, elles vont transmettre aux molécules d'eau des mouvements vibratoires. Ces molécules vont osciller de

part et d'autre de leur position d'équilibre. La transmission de l'onde dans le milieu se traduit par l'apparition d'une pression acoustique qui vient s'ajouter à celle régnant déjà dans le milieu. Si les forces développées par cette variation de pression deviennent supérieures à celles qui assurent la cohésion du liquide, ce dernier est rompu et des cavités sont créées : les bulles de cavitation apparaissent. La formation de ces bulles est favorisée en présence d'impuretés, de bulles de gaz de tailles microscopiques déjà présentes dans le milieu.

Les bulles de cavitation sont généralement remplies par le gaz dissous dans le milieu ou le liquide, voire les deux (cavitations stables). Elles peuvent aussi être vides, mais très rarement (cavitations transitoires). Dans le cas des bulles de cavitations stables, leurs tailles changent soit lors de la phase d'expansion (le gaz diffuse du liquide à l'intérieur de la bulle) soit lors de la phase de compression (le gaz diffuse de la bulle vers le liquide). A une taille dite critique, les bulles de cavitation implosent sous effet de la pression du liquide. Dans l'eau, des températures et pressions supérieures à 4000 °C et 500 bar peuvent être atteintes. Dans ces conditions, les molécules d'eau ou d'oxygène dissoutes dans l'eau peuvent être dissociées pour créer des radicaux (équation I.17 et I.18) qui sont très actifs pour la dégradation des polluants organiques présents. L'activation des réactions chimiques n'est pas réalisée directement par les ondes acoustiques, mais par l'intermédiaire des cavitations acoustiques formées dans le milieu réactionnel. Le phénomène de cavitation est influencé par plusieurs paramètres : la fréquence, l'intensité du champ acoustique, la température du milieu, la présence de gaz dissous, la pression externe...



I.5. Procédés d'oxydation par voie humide

Parmi les différents procédés d'oxydation chimique, les procédés d'Oxydation en 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. Connus depuis le début du siècle précédent dans la dépollution des résidus de distillerie, des boues d'épuration, ainsi que d'une large variété d'effluents provenant notamment des industries du textile, du papier, du médicament et de l'alimentaire [51]. Les procédés d'OVH peuvent être subdivisés en trois catégories : l'Oxydation en Voie Humide Thermique (OVHT), l'Oxydation en Voie Humide Supercritique (OVHS) et l'Oxydation en Voie Humide Catalysée (OVHC). Dans tous les cas, les polluants organiques sont dégradés

selon un mécanisme radicalaire par l'oxygène moléculaire dissous dans la phase aqueuse. Les procédés d'OVHT et d'OVHS seront présentés dans cette partie.

I.5.1. Oxydation par voie humide thermique

L'Oxydation Voie Humide Thermique (OVHT) consiste à oxyder un polluant en phase aqueuse en présence d'air ou d'oxygène moléculaire. Des températures élevées (125-450 °C) accélèrent les vitesses de réaction et de fortes pressions (5-200 bar), facilitent la dissolution du dioxygène dans le milieu, le rendant davantage disponible [51, 52].

L'application de pressions importantes contribue, également, au maintien de l'eau à l'état liquide, forme sous laquelle elle favorise le transfert de chaleur. La sévérité des conditions opératoires peut être ajustée selon qu'une oxydation partielle ou totale est recherchée. Les produits minéraux formés au cours du procédé sont sans danger pour l'environnement : les atomes de carbone et d'hydrogène sont, respectivement, oxydés en dioxyde de carbone et en eau tandis que les atomes d'azote sont convertis en ammoniac, nitrates ou diazote, les halogènes en halogénures et le soufre en sulfates [51, 53]. Des conversions de l'ordre de 80-99 % sont, typiquement, obtenues après 10 à 120 min de réaction. Par contre, une minéralisation complète des polluants est impossible en conditions d'OVHT. Ceci est dû à la formation de certains composés oxygénés de faible poids moléculaire, principalement les acides acétique et propionique, qui sont résistants à l'oxydation [54, 55] et s'accumulent dans le milieu réactionnel. L'élimination de l'acide acétique par OVHT est, par exemple, négligeable à des températures inférieures à 300 °C.

L'OVHT est une technique bien établie et particulièrement adaptée aux effluents trop dilués pour être incinérés et trop toxiques pour être traités par voie biologique. Energétiquement, elle est plus économique que de nombreux procédés d'oxydation thermique, elle devient successivement autosuffisante puis productrice d'énergie lorsque la DCO de l'effluent à traiter atteint puis dépasse les 20 g.L⁻¹ [56].

I.5.2. Oxydation par voie humide supercritique

L'Oxydation Voie Humide en phase Supercritique (OVHS ou SCWO pour Super Critical Water Oxidation) constitue une extension de l'OVHT classique dont elle se distingue par la présence d'eau sous forme critique ($T > 374,2$ °C et $P > 221$ bar) [57]. Ce procédé permet de dégrader des polluants peu oxydables à plus de 99,99 % en 1 à 10 min seulement [52]. Ces performances sont attribuables, d'une part, à une activation thermique importante et, d'autre part, à la complète miscibilité de l'oxygène et des composés organiques avec l'eau

supercritique. Toutefois, le milieu extrêmement corrosif et la précipitation de sels responsables de l'encrassement du réacteur, au cours de la réaction, exigent l'emploi de montages appropriés constitués d'alliages spécifiques [58]. Ces impératifs font de la SCWO une technologie onéreuse, de 2 à 4 fois plus chère que l'OVHT classique [52].

I.5.3. Oxydation par voie humide catalysée

Le recours à un système catalytique adéquat permet d'améliorer l'efficacité du procédé et autorise l'usage de conditions opératoires plus douces. Les catalyseurs les plus actifs permettent d'abaisser la pression et la température de travail à des valeurs inférieures à 30 bar et 200 °C respectivement, conditions sous lesquelles la corrosion n'est plus aussi critique.

L'emploi de catalyseurs permet, également, d'améliorer l'élimination des composés réfractaires à l'oxydation et d'orienter la réaction vers la formation sélective d'azote moléculaire, lorsque des composés azotés sont oxydés.

De nombreux catalyseurs homogènes et hétérogènes ont été considérés. La plupart des études a été consacrée à l'oxydation de composés modèles, tels que le phénol et ses dérivés, les acides carboxyliques de faible poids moléculaire, les composés organiques azotés et l'ammoniac. Certains auteurs se sont, aussi, intéressés au traitement d'effluents industriels réels [59, 60]. Ces différents travaux de recherches ont, majoritairement, été réalisés dans des réacteurs à catalyseur en suspension et dans des réacteurs à lit fixe.

I.5.3.1. Catalyseurs d'OVHC

I.5.3.1.1. Catalyseurs homogènes

Les sels métalliques solubles et les complexes métalliques peuvent être employés en tant que catalyseurs d'OVHC. Ils sont, généralement, très efficaces et les plus actifs d'entre eux sont les sels de cuivre et de fer [61]. Cependant, la nécessité d'une étape de précipitation, avant leur séparation de l'effluent traité, augmente le coût du procédé et restreint, considérablement, leurs applications industrielles. Par exemple, dans le procédé Ciba-Geigy, les ions Cu^{2+} employés pour catalyser la réaction sont récupérés sous forme de sulfure de cuivre avant d'être réutilisés [62]. Des catalyseurs solides, facilement récupérables et réutilisables, leur sont, donc, volontiers préférés [51].

I.5.3.1.2. Catalyseurs hétérogènes

Malgré une activité souvent inférieure à celle des catalyseurs homogènes [63], les catalyseurs solides, facilement séparables du milieu, offrent de réelles perspectives

industrielles et nombre d'entre eux ont été mis au point à partir de métaux de transition ou nobles, sous leur forme métallique ou sous leur forme oxyde (seuls ou supportés). Dans le cas des catalyseurs supportés, les supports les plus utilisés sont : les oxydes métalliques tels que les silices et les alumines, les aluminosilicates tels que les zéolites et les argiles, le charbon actif...

I.5.3.2. Méthodes de préparations des catalyseurs hétérogènes

La préparation des catalyseurs hétérogènes se diffère selon la nature de la phase active et la nature du support. Citant quelques méthodes de préparation :

- Co-précipitation : Cette méthode consiste à faire co-précipiter le mélange des précurseurs-support par l'action d'un agent de précipitation.
- Echange ionique : Elle consiste en échange anionique ou cationique, entre les solutions de précurseur et certains sites particuliers du support. Cette méthode est particulièrement adaptée à l'obtention d'une grande dispersion de la phase active que l'on veut déposer. Les supports peuvent adsorber soit des acides soit des bases selon la nature du support (point isoélectrique).
- Echange de ligands : Lorsque le précurseur est un organométallique, l'échange peut se produire entre les groupements hydroxyles de surface et les ligands du précurseur. Par conséquent ceci aboutit à une forte interaction précurseur/support.
- Autres : méthode par voie sol-gel, par voie colloïdale, imprégnation, dépôt photochimique, dépôt du complexe, dépôt chimique en phase vapeur...

I.5.3.3. Désactivation des catalyseurs hétérogènes

Les cinq principaux motifs de désactivation des catalyseurs solides sont le frittage des particules de métal et de support, la lixiviation des espèces actives, le recouvrement de la surface par un dépôt d'espèces polymériques, l'empoisonnement des sites catalytiques par des espèces fortement adsorbées et la génération de dommages mécaniques. L'empoisonnement des sites actifs implique, la plupart du temps, la présence de composés halogénés ou comportant des atomes de soufre ou de phosphore. Les présents travaux étant dédiés à l'oxydation du phénol, molécule ne contenant aucun des hétéroatomes mentionnés précédemment. La dégradation mécanique des catalyseurs est une source de désactivation rarement prise en compte, qui pose réellement problème dans le cas de procédés fonctionnant en continu.

I.5.3.4. Régénération des catalyseurs hétérogènes

Comme cela a été montré dans la partie précédente, plusieurs phénomènes sont susceptibles de désactiver les catalyseurs solides employés en OVHC. Des procédures ont été mises au point pour redonner à ces catalyseurs leur activité initiale. Du point de vue industriel, les catalyseurs désactivés sont, préférentiellement, régénérés ex situ plutôt qu'in situ et ce pour plusieurs raisons incluant des considérations de temps, de sécurité et un meilleur retour de l'activité.

II. Oxydation par voie humide catalysée du phénol

II.1. Le phénol : molécule modèle

Le phénol a été d'abord extrait du goudron de houille en 1834 par le chimiste allemand Rung [64]. C'est un des premiers constituants de la grande famille des composés organiques aromatiques [65].

A l'état pur, c'est un solide à température ambiante hygroscopique et d'odeur âcre et douceâtre [66]. Il porte aussi les noms de : acide phénique, acide carbolique et hydroxybenzène [67]. Certaines de ses propriétés physicochimiques sont regroupées dans le tableau suivant :

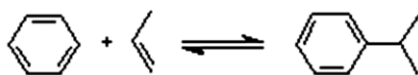
Tableau I.2 : Quelques propriétés physicochimiques du phénol.

| | |
|--|---------------------------------|
| Formule brute | C ₆ H ₆ O |
| Masse molaire (g.mol ⁻¹) | 94,11 |
| T _{Fusion} (°C) | 40,9 |
| T _{Ebullition} (°C) | 181,8 |
| Solubilité dans l'eau (g.L ⁻¹) | 9,3 |
| pK _a | 9,89 |
| Limites d'explosivité dans l'air (% Vol.) | 1,7 - 8,6 |
| Point éclair (°C) | 79 |
| Point d'auto-inflammation (°C) | 715 |

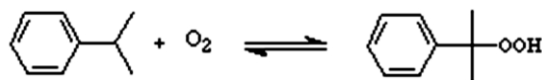
II.1. 1. Synthèse industrielle

Historiquement, le phénol a été préparé industriellement à partir du benzène par une nitration, une sulfonation, une chloration suivie d'une hydrolyse [68]. La méthode de synthèse actuelle, plus avantageuse porte le nom de procédé de Hock. Elle fut découverte en 1944 par Hock et Lang et elle est exploitée depuis les années 50, produit environs 95% du phénol dans le monde [69]. Cette méthode comporte trois phases [70] :

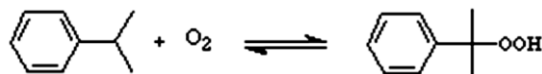
- L'alkylation du benzène avec du propène pour former de l'isopropylbenzène (cumène) :



- L'oxydation du cumène par de l'air donnant naissance à du l'hydroperoxyde de cumyle :



- La scission de l'hydroperoxyde de cumyle en phénol et acétone en milieu acide :



Ce procédé particulièrement avantageux illustre une des caractéristiques de la chimie industrielle moderne : limiter le coût des réactifs (O_2 de l'air) et valoriser au maximum les sous produits [71].

II.1. 2. Utilisations

Le phénol est utilisé en synthèse organique. Il est à la base de la production d'un grand nombre de produits comme : des alkylphénols, des diphénols, des chlorophénols tels que le pentachlorophénol utilisé dans le traitement du bois, des nitrophénols, des aminophénols tels que le paraminophénol intermédiaire dans l'industrie pharmaceutique [70, 72] et l'aniline qui est un intermédiaire important dans l'industrie des colorants azoïques [54, 65].

Le bisphénol A utilisé dans la production des polycarbonates, des résines époxydes, des polysulfonates et le caprolactame pour produire du nylon 6 [72, 73]. Cependant, le phénol est aussi utilisé pour la fabrication de colorants, pesticides, produits pharmaceutiques, lubrifiants parfums, peintures, solvants, coke, matériaux isolants, médicaments [66, 67, 72].

Le phénol est aussi désinfectant, anesthésiant et antiseptique, on le trouve dans un certain nombre de produits de consommation [64, 66].

II.1. 3. Principales sources d'exposition

II.1. 3.1. Sources naturelles

Le phénol est présent à l'état naturel dans le bois et les aiguilles de pin ; dans l'urine des herbivores et dans le goudron de houille [68].

La décomposition de déchet organiques divers ; le métabolisme humain et animal sont également responsables de la présence naturelle du phénol dans l'environnement [64, 70, 73]. Les incendies de forêt peuvent en augmenter les concentrations naturelles [66, 73].

II.1. 3.2. Sources anthropiques

Le phénol est fabriqué en tant qu'intermédiaire de la préparation d'autres produits chimiques et il peut être libéré comme sous produit ou contaminant [66].

Les échappements des moteurs thermiques [70, 74] et la dégradation photochimique du benzène [73, 75] émettent aussi du phénol dans l'atmosphère. Il en est de même pour les usines de cokéfaction et de carbonisation à basse température, de la combustion du bois et du tabac [64, 68, 70].

II.1. 4. Comportement dans l'environnement

Le phénol est un polluant ubiquitaire, donc il peut être détecté dans tout l'environnement à différentes concentrations :

- **Atmosphère** : Les vapeurs de 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 ou par des impuretés à effet catalytique [66]. Une partie est lessivée par la pluie [75].

- **Sols** : On possède peu de données attestant de la présence de phénol dans le sol, parce qu'il est rapidement adsorbé/désorbé, oxydé mais plus généralement biodégradé ou drainé dans l'eau et/ou volatilisé dans l'air [68].

- **Eaux** : Le phénol a été détecté dans les eaux souterraines, les eaux de surfaces, [76, 77], les eaux potables, les eaux de pluie, les eaux de ruissellements urbaines et les effluents industriels. Le phénol est plus lourd que l'eau et tend à se déposer et se dissout lentement et même dilué en continue pour former des solutions toxiques [68].

- **Sédiments** : Pour les sédiments, il n'existe pas suffisamment de données montrant la présence de phénol dans ces derniers. Mais compte tenu des propriétés physicochimiques du phénol il y a peu de chances que celui-ci s'accumule dans les sédiments [70].

II.1. 5. Toxicité

Le phénol a été classé comme polluant toxique pour les microorganismes, animaux, végétaux et les êtres humains à différentes concentrations [78].

II.1.5.1. Homme

Le phénol est rapidement absorbé par toutes les voies d'exposition : les poumons, le foie et la muqueuse gastro-intestinale, les principaux sites de métabolisation du phénol [70].

La faible volatilité du phénol limitant les risques d'inhalation de concentrations importantes. Cependant, les vapeurs de phénol sont très désagréables pour les voies aériennes supérieures et pourraient être à l'origine de lésions sévères des muqueuses respiratoires.

Localement, le phénol exerce une action corrosive sur les tissus, c'est un irritant sévère pour la peau et les yeux. L'inhalation donne des signes d'irritation respiratoire avec toux et dyspnée [67]. L'exposition prolongée entraîne une paralysie du système nerveux central ainsi que des atteintes rénales et pulmonaires. Cette paralysie peut entraîner la mort. L'intoxication s'accompagne de symptômes tels que : maux de tête, vertiges, bourdonnements, étourdissement, troubles gastriques et intestinaux, empoisonnement, collapsus, respiration irrégulière, défaillance respiratoire, perte de conscience, troubles cardiaques, et parfois convulsions [68]. L'ingestion de 1 g du phénol est mortelle pour l'homme [64, 68, 79]. L'agence internationale pour la recherche sur le cancer et l'USEPA ont classifié le phénol comme non cancérigène pour les êtres humains [64, 65].

II.1.5. 2. Animaux et Végétaux

Après exposition par voie orale et cutanée à des doses d'une toxicité aiguë de phénol, parmi les effets observés chez les animaux de laboratoire il y a la nécrose de la peau ou des muqueuses de la gorge, des convulsions neuromusculaires et des tremblements, et ainsi que des effets histopathologiques sur le rein, le foie, la rate et le thymus. Il y a aussi des effets hématologiques, la suppression de la réaction immunitaire [66]. Et des effets sur le système nerveux [67].

Le phénol est toxique pour les organismes aquatiques et celles-ci peuvent être en danger dans les eaux de surface ou de mer contaminée avec le phénol. Des concentrations du phénol supérieures à 50 ppb sont toxiques pour certaines formes de vie aquatique [80].

Le phénol est perturbant de la perméabilité passive et inhibiteur de la croissance pour les végétaux [81].

II.1. 5. 3. Normes

Les phénols sont considérés comme des polluants à traiter en priorité à cause de leurs toxicités avérées même à faibles concentrations. A cause de cette toxicité, différents phénols ont été classés comme polluants prioritaires par USEPA (United States of Environmental protection Agency) [64, 81]. De même que l'union européenne a limité la concentration maximale tolérée pour les eaux de consommation à $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ (0,5 ppb) [64, 68, 81, 82].

L'agence de protection de l'environnement a établie une norme de purification de l'eau de moins de 1 ppb de phénol dans les eaux de surface, tandis que les limites des phénols pour les émissions des eaux usées sont de $0,5 \text{ mg. L}^{-1}$ [64].

II.2. OVHC du phénol

Devlin et Harris ont étudié l'oxydation par voie humide catalysée du phénol en solution aqueuse par l'oxygène moléculaire. Sur la base des nombreux intermédiaires isolés au cours de la réaction, ils ont proposé un schéma réactionnel (figure I.2), également validé sans présence de catalyseur ou en présence de peroxyde d'hydrogène au lieu de l'oxygène moléculaire.

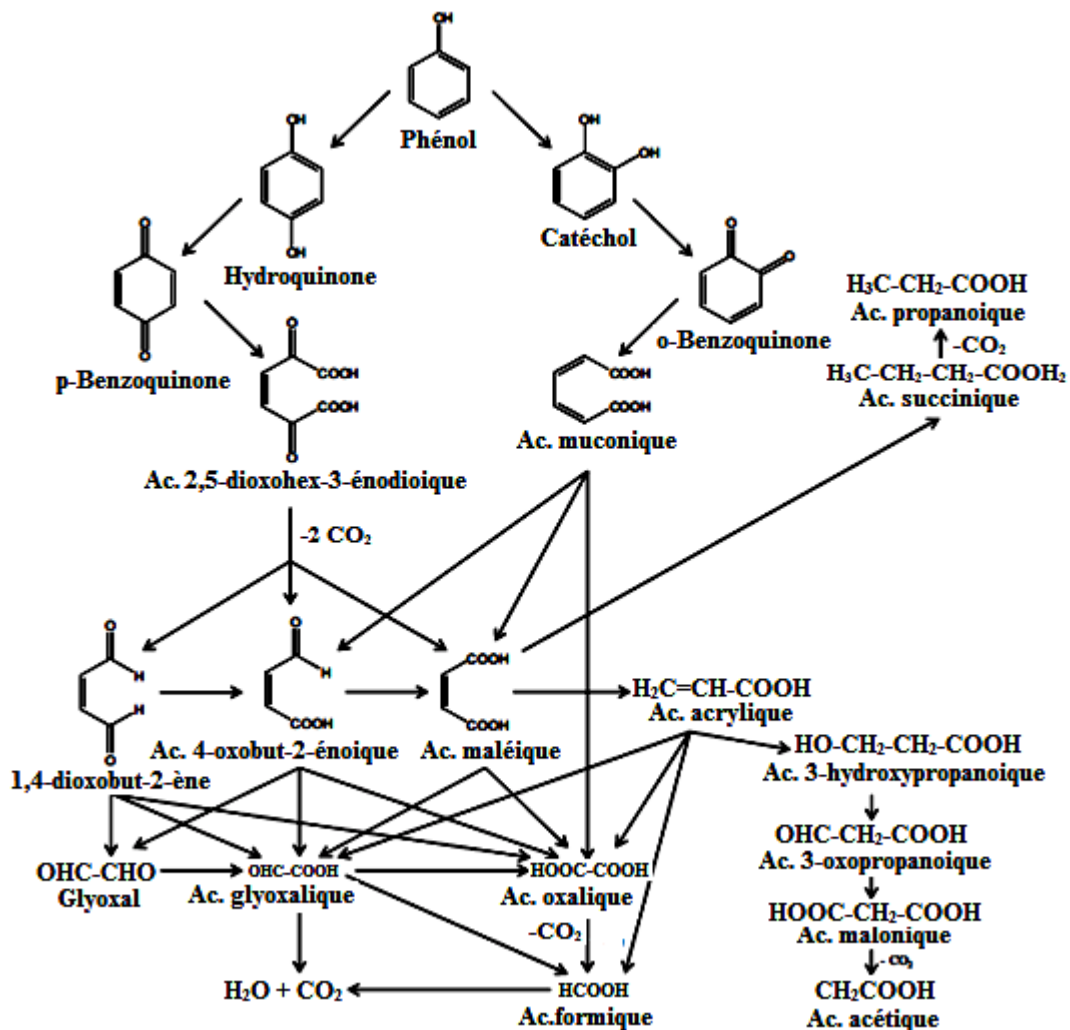


Figure I.3 : Schéma réactionnel de l'oxydation du phénol selon Devlin et Harris.

D'après ce schéma, le phénol se dégrade par des réactions d'oxydation, de décarboxylation, de déshydratation et de réarrangement. Parmi les premiers intermédiaires rencontrés, l'hydroquinone, le catéchol et les benzoquinones sont plus toxiques que le phénol

et leur présence, au sein de l'effluent traité, est à bannir [82, 83]. Comme cela a déjà été mentionné, certains intermédiaires de faible poids moléculaire sont réfractaires à l'oxydation et s'accumulent dans le milieu. Ceci est dû à leur manque de réactivité et/ou à leur faible coefficient d'adsorption sur la surface catalytique, lorsqu'un catalyseur est employé.

Il est, communément, reconnu que la réaction d'oxydation du phénol est autocatalytique et procède selon un mécanisme impliquant des radicaux libres [40, 41]. Ce dernier point est, d'ailleurs, confirmé par l'inhibition de la réaction en présence de piègeurs de radicaux, telles que la diphénylamine, la N-méthylaniline [40] et le t-butanol [85], et par son accélération lors de l'ajout d'initiateurs de radicaux comme l'hydroquinone [85] et le peroxyde d'hydrogène [41, 86]. Au cours de l'OVHC du phénol, les espèces radicalaires seraient générées à la surface du catalyseur [39-41] (i) par réaction bimoléculaire entre le phénol et le dioxygène (équation I.19) et (ii) par décomposition unimoléculaire directe du phénol (équation I.20), du dioxygène (équation I.21) ou de l'eau (équation I.22) ou (iii) indirectement, par décomposition d'alkylhydroperoxydes (équation I.23) dont la réaction de formation a été décrite auparavant (équation I.8 et I.9). Sadana et Katzer ont suggéré que l'abstraction au phénol d'un hydrogène par le catalyseur était l'hypothèse la plus plausible [40]. Rivas et coll. ont, pour leur part, estimé qu'en conditions d'OVHC non supercritiques, les réactions d'initiation unimoléculaires (équation I.20 à l'équation I.23) étaient considérablement plus lentes que la réaction bimoléculaire (équation I.19) et n'avaient donc pas lieu d'être considérées [39].



La propagation de la réaction radicalaire se ferait dans la phase liquide [40]. Les radicaux alcoyle (équation I.24 et I.4) [16] et hydroperoxyde (équation I.5) formés lors de l'étape d'initiation peuvent convertir RH en radical R[•], menant, au passage, à la formation d'alcool, d'eau et de peroxyde d'hydrogène, respectivement.



Diverses réactions peuvent aboutir à la formation de nouveaux radicaux hydroxyle et hydroperoxyde (équation I.3, I.25, I.26 et I.27) [39].



L'étape de décarboxylation du substrat a déjà été décrite en équation I.10. Comme dans le cas du mécanisme d'oxydation par le peroxyde d'hydrogène, les équations des réactions de polymérisation et de terminaison radicalaire ne seront pas décrites ici. D'après Sadana et Katzer, l'étape de terminaison radicalaire aurait lieu, à la fois, dans la phase liquide et sur la surface du catalyseur [40]. Les parois du réacteur seraient également impliquées dans cette réaction [39].

Certains auteurs ont suggéré que l'ouverture du cycle aromatique constituerait une étape limitante de la réaction [41].

III. Matériaux aluminosilicates étudiés

III.1. Les Argiles

Le terme argile désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte et dont les caractéristiques sont présentées ci-après, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2\mu\text{m}$).

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. L'intérêt accordé, ces dernières années, à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

III.1.1. Minéralogie et cristallographie des argiles

Depuis plus d'un demi siècle, certains scientifiques internationaux comme Brindley et Brown [87], Grim [88], Caillère et Hénin [89] et d'autres ont proposé une classification et une terminologie homogène des minéraux argileux.

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions. On distingue quatre niveaux d'organisation :

- les plans sont constitués par les atomes ;
- les couches, tétraédriques ou octaédriques, sont formées par une combinaison de plans ;
- les feuilles correspondent à des combinaisons de couches ;
- le cristal résulte de l'empilement de plusieurs couches (figure I.3) ;

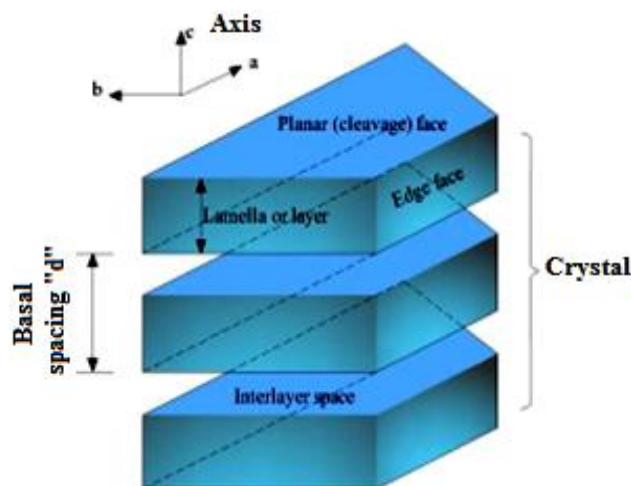


Figure I.4 : Structure générale des phyllosilicates [90].

L'organisation structurale des phyllosilicates se base une charpente d'ions O^{2-} et OH^- . Ces anions occupent les sommets d'assemblages tétraédriques O^{2-} et octaédriques (O^{2-} et OH^-) (figure I.4). Dans les cavités de ces structurales élémentaires viennent se loger des cations de taille variable (Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Si^{4+}). Ces éléments s'organisent planairement pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent) la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique.

Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques. Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.

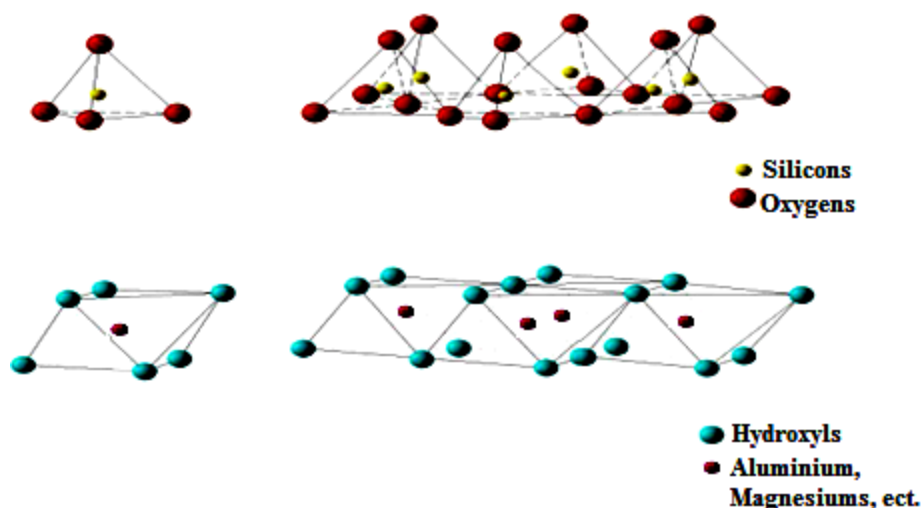


Figure I.5 : Eléments structuraux des phyllosilicates (les tétraèdres et les octaèdres) [91].

III.1.2. Types structuraux et classifications des argiles

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles, 1966-1972) et plus tard, ceux de Pédro (1994) [92], ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur l'utilisation des critères suivants :

- Type de feuillets 2:1 ou 1:1 ;
- Charge globale du feuillet ;
- Nature des cations interfoliaires ;

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes :

- Minéraux à 7 Å : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1 ;
- Minéraux à 10 Å : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1 ;
- Minéraux à 14 Å : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires ;
- Minéraux instratifiés : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles ;

La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère pour établir une classification des phyllosilicates 2:1 (tableau I.3). Cette classification est déduite des travaux de McKenzie [93] et Brindley [94].

Tableau I.3 : Classification des phyllosilicates 1:1 et 2:1.

| Feuillet | Charge par maille | Diocatédrriques | Triocatédrriques |
|----------|--|---|--|
| 1:1 | 0 | Kaolinite (Si ₄)(Al ₄)O ₁₀ (OH) ₈ | Antigorite (Si ₄)(Mg ₄)O ₁₀ (OH) ₈ |
| | #0 | | Berthierines (Si _{4-x} Al _x)(Mg _{6-x} ²⁺ M _x ³⁺)O ₁₀ (OH) ₈ |
| | #0 | Pyrophyllite (Si ₈)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₄ | Talc (Si ₈)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₄ |
| | Smectites | | |
| 2:1 | 0,4 à 1,2 | Montmorillonite (Si ₈)(Al _{4-y} Mg _y)O ₂₀ (OH) ₄ M _y ⁺ | Hectorite (Si ₈)(Mg _{6-y} Li _y)O ₂₀ (OH) ₄ M _y ⁺ |
| | | Beidellite (Si _{8-x} Al _x)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₄ M _x ⁺ | Saponite (Si _{8-x} Al _x)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₄ M _x ⁺ |
| | 1,2 à 1,8 | Micas | |
| | | Illites (Si _{8-x} Al _x)(Al _{4-y} M _y ²⁺)O ₂₀ (OH) ₄ K _{x+y} ⁺ | Vermiculites (Si _{8-x} Al _x)(Mg _{6-y} M _y ³⁺)O ₂₀ (OH) ₄ K _{x+y} ⁺ |
| | 2 | Muscovite (Si ₆ Al ₂)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₂ K ₂ ⁺ | Phlogopite (Si ₆ Al ₂)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₂ K ₂ ⁺ |
| 4 | Margarite (Si ₄ Al ₄)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₂ Ca ₂ ²⁺ | Clintonite (Si ₄ Al ₄)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₂ Ca ₂ ²⁺ | |

III.1.3. Pyrophyllite

La pyrophyllite, du grec "pyros" : le feu et "phyllos" : une feuille selon R. Hermann en 1829, est un minéral de phyllosilicate dioctédrique (figure I.5) sans cations interfoliaire composé d'hydroxyde de silicate d'aluminium : Al₂Si₄O₁₀(OH)₂ de composition chimique : 65% SiO₂, 28.35% Al₂O₃ et 5% H₂O. Elle se cristallise dans deux systèmes cristallins, triclinique (pyrophyllite-1M) ou monoclinique (pyrophyllite-2M). Les deux variétés ont des propriétés identiques et sont très similaires à du talc, en effet le talc est un silicate hydrique de magnésium alors que la pyrophyllite est un silicate en aluminium hydrique et les deux ont des propriétés chimiques différentes.

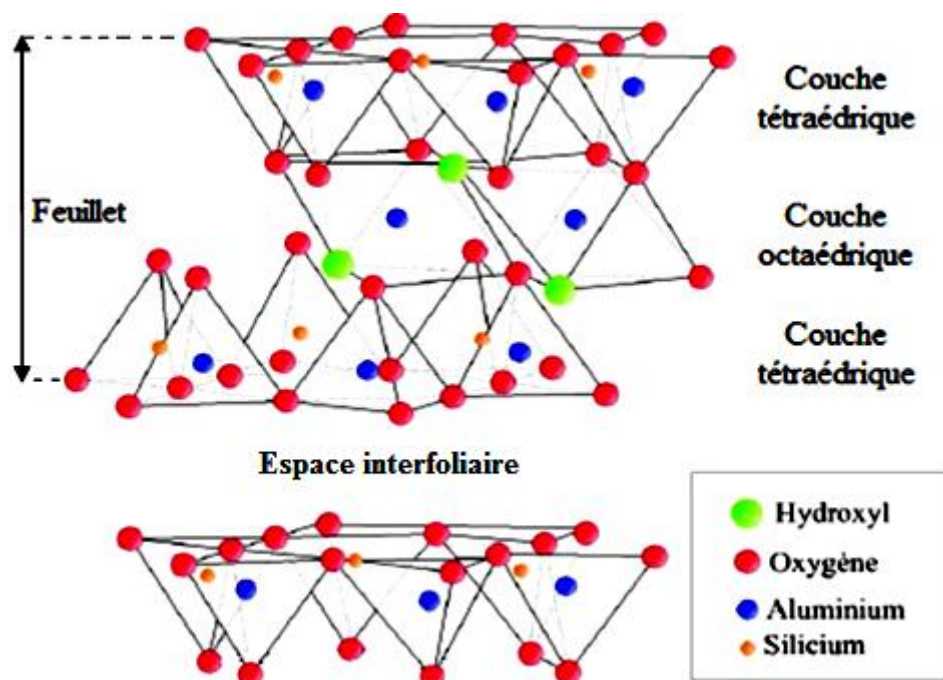


Figure I.6 : Structure de la pyrophyllite.

La pyrophyllite se trouve habituellement dans la phyllite et dans les roches schisteuses, c'est un produit d'altération qui se développe en tant que dépôts hydrothermiques; mais aussi dans un milieu de roches métarmorphiques de qualité supérieure, en cavités volcaniques. Elle est généralement associée avec l'andalousite, la kyanite, la topaze, le quartz, la graphite, etc.. Il n'est pas facile de caractériser la pyrophyllite quand elle est associée à d'autres minerais (et particulièrement avec d'autres espèces d'argile qui montrent des structures très semblables). Les couleurs de la pyrophyllite sont : Blanc, grisâtre, blanc grisâtre, jaunâtre, bleu pâle, vert, verdâtre, et brunâtre.

Les caractéristiques physicochimiques principales du pyrophyllite sont : basse conductivité thermique et électrique, basse dilatation thermique réversible, basse coefficient d'expansion, haute résistance à la corrosion par les métaux fondus et les laitiers basiques et bonne résistance à l'attaque acide, excellente stabilité thermique (une hydroxylation à partir de 500 °C à 900 °C et une transformation en mullite et en silice amorphe à partir 950 °C à 1200 °C),

C'est un minerais très utilisé comme matière première dans beaucoup d'applications industrielles, en particulier dans les céramiques, les briques réfractaires, le caoutchouc, le papier, le plastique et la cosmétique [95, 96].

III.1.4. Altération des argiles

Chaque minéral argileux a été formé dans des conditions environnementales et climatiques précises, avec lesquels il se trouve en équilibre. Une modification de l'environnement : arrivée de composés résiduels organiques acides, transport de l'argile continentale dans les mers, etc., peut provoquer l'altération de l'argile. Agents oxydants, complexants, acides et basiques sont tous capables d'attaquer les minéraux argileux, dont la stabilité dans les sols augmente dans l'ordre : montmorillonite < vermiculite, illite < kaolinite.

Le choix des conditions d'altération est beaucoup plus large au laboratoire que dans la nature, et fait apparaître d'autres classements de stabilité : la kaolinite est, par exemple, peut altérée rapidement par les hydroxydes pour se transformer en un produit zéolitique.

IV.2. Les zéolites

IV.2.1. Historique

L'histoire de ces matériaux débute par la découverte à l'état naturel de la stilbite par Cronstedt, minéralogiste Suédois (1756) [97]. La faculté de cette nouvelle classe de minéraux à physisorber de l'eau au sein de sa porosité lui vaudra d'être nommée "zéolite", du grec zeô (bouillir) et lithos (pierre). Présentes dans les roches volcaniques et basaltiques à l'état naturel, leur synthèse requière des conditions sévères de température et de pression sur une échelle de temps géologique.

La première synthèse en laboratoire d'une zéolite nécessitera d'attendre 1862 et les travaux de St. Claire Deville sur la levynite s'attachant à reproduire les conditions naturelles de synthèse. Cependant, leur véritable développement est initié dans les années 1950 par les "Pères Fondateurs", Barrer et Milton. En l'espace de quelques années seulement 20 zéolites synthétiques sont obtenues, telles que les zéolites Linde Type Y et X (type structural FAU), dont certaines sans équivalent naturel comme le cas des zéolites Linde Type Q (KFI) et A (LTA) [98-102]. S'en suivirent les premières applications industrielles par Union Carbide en 1959 pour la séparation d'isoparaffines et l'isomérisation et par Mobil Oil, dès 1962, pour le craquage des coupes pétrolières lourdes.

Une autre contribution majeure de Barrer a été, durant les années 1960, l'incorporation de cations ammonium quaternaire dans des gels de synthèse de zéolites. Notamment, l'utilisation du cation TMA⁺ (tétraméthylammonium) a permis de synthétiser les zéolites Na-X, Na-Y (FAU) et Na-A (LTA) [94]. En 1967 la zéolite β (*BEA), première zéolite à haut

rapport molaire Si/Al ($5 < \text{Si/Al} < 100$), est obtenue en présence de TEA^+ [104]. En 2001, 133 structures zéolitiques étaient répertoriées par l'International Zeolite Association. En 2007, ce nombre est passé à 176. En 2012, il atteint les 201 structures. À l'heure actuelle 218 types structuraux zéolitiques, dont la plupart sont synthétiques, ont été découverts [105]. À chacune de ces structures est attribué un code mnémotechnique de trois lettres et proposé par la commission de l'IZA (International Zeolite Association). Un astérisque est ajouté devant ce code dans le cas où il s'agit d'une structure zéolitique portant des défauts structuraux, et un tiret est placé à la suite afin d'indiquer que la structure zéolitique est interrompue.

IV.2.2. Structure, propriétés et composition chimique des zéolites

Les zéolites, également appelées tamis moléculaires, sont définies comme étant des matériaux solides cristallisés et microporeux appartenant à la famille des tectosilicates. Leur structure particulière est relative à la combinaison polymérique régulière d'unités de construction primaires (Primary Building Unit, PBU), de géométrie tétraédrique. Chaque atome d'oxygène, formant les sommets de ces tétraèdres, est relié à deux atomes T tri ou tétravalents situés au centre du tétraèdre (figure I.6) ainsi avec un rapport O/T rigoureusement égal à 2.

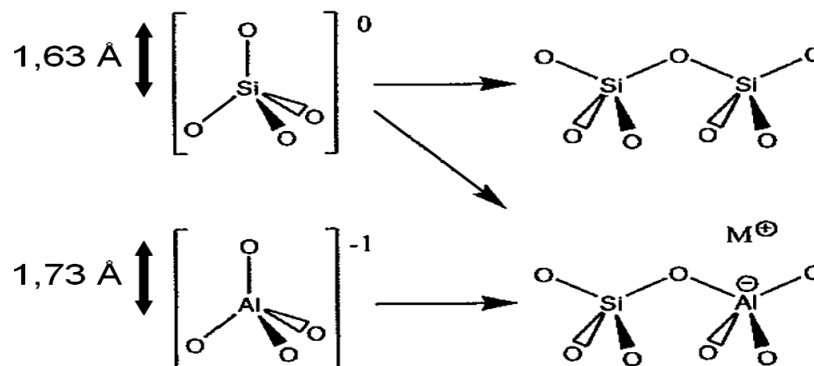


Figure I.7 : Combinaison polymérique d'unités de construction primaires (PBU).

Historiquement, les zéolites sont des aluminosilicates hydratés, de formule chimique générale $\text{M}_{y/q}(\text{H}_2\text{O})_z[\text{Al}_y\text{Si}_x\text{O}_{2(x+y)}]$ avec $x/y \geq 1$.

- L'élément M représentant les cations alcalins (Na^+ , K^+), alcalino-terreux (Ca^{2+} , Mg^{2+}), voire les protons compensant les charges induites par la présence de tétraèdres AlO_4^- au sein de la charpente zéolitique.

- q étant la valence de l'élément M, égale à 1 ou 2.

- z étant la quantité d'eau physisorbée.

Les tétraèdres SiO_4 possèdent une charge électrique nulle et démontrent donc une contribution nulle à la charge globale de la charpente. Le rapport atomique Si/Al, définissant l'acidité intrinsèque de la zéolite, est dans tous les cas supérieur à 1. Ceci s'explique par une différence d'énergie évalué à 60 kJ/mol lorsque deux tétraèdres AlO_4^- sont adjacents, comparativement à une alternance de tétraèdres AlO_4^- et SiO_4 [106]. Ce cas est donc peu favorable énergétiquement, il s'agit de la règle de Loewenstein [107].

Aujourd'hui, cette définition a été élargie à tout solide microporeux cristallisé à base d'oxyde de silicium et dont une partie des atomes de silicium a été remplacée par des atomes d'éléments trivalents (Fe, Al, B, Ga...), tétravalents (Ti, Zr, Ge...) voire pentavalent (P, As). Ces matériaux sont alors appelés "zéotypes"[108-110]. La combinaison de ces différentes PBU, aux longueurs et angles de liaison T-O-T variés conduit à la formation de nombreuses unités de construction secondaires (Secondary Building Unit, SBU). Ainsi, en 2007, 23 SBU différentes ont été répertoriées (figure I.7). Il convient de noter que certaines SBU ont été mises en évidence en solution par spectroscopie RMN ^{29}Si [111].

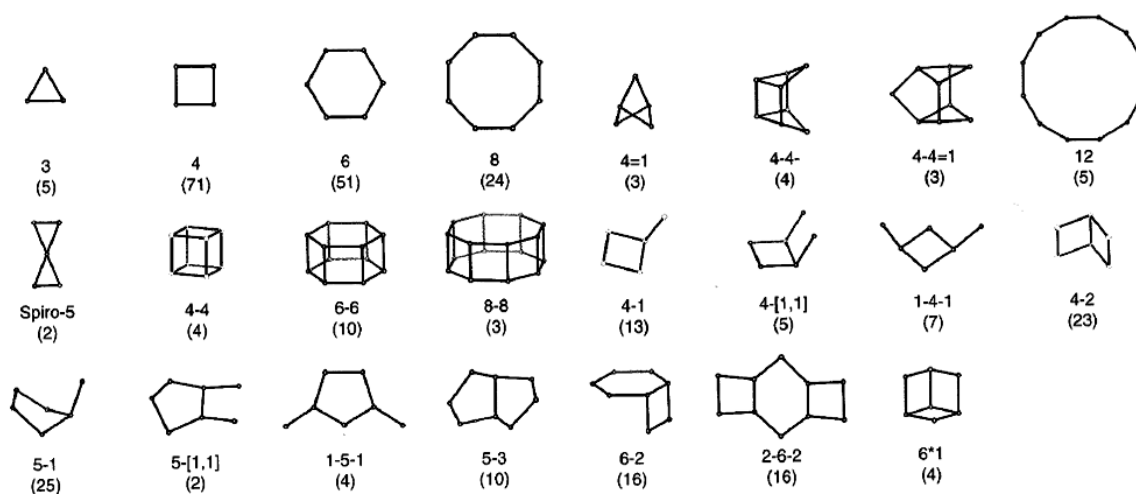


Figure I.8 : Les 23 unités de construction secondaires (SBU) répertoriées [112].

Ces SBU peuvent se recombinaison entre elles pour former une des 47 unités de construction composites (Composite Building Unit, CBU) précurseurs des zéotypes. Finalement, l'assemblage périodique de ces CBU avec d'autres SBU et/ou CBU conduit à la formation de structures variées, caractérisées par un réseau poreux unique constitué de canaux et de cavités aux morphologies et tailles calibrées [113-115] (figure 10).

Ces matériaux sont reconnus pour avoir des surfaces spécifiques allant jusqu'à $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et un volume microporeux pouvant atteindre $0,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. De plus, ils possèdent en

général une bonne stabilité thermique, pouvant atteindre des températures supérieures à 700 °C. Dans le cas des zéolites, le rapport Si/Al dirige non seulement l'acidité intrinsèque du matériau, mais également sa polarité. Une autre propriété différencie les zéotypes des autres matériaux est leur densité de squelette FD (Framework Density), définie comme le nombre d'atomes T contenus dans 1000 Å³ [116]. La valeur de la FD d'une zéolite varie entre 1 et 12, contrairement aux phases denses qui possèdent une FD supérieure à 21. Cette valeur dépend du volume poreux du matériau, mais n'est pas nécessairement proportionnelle à la taille des ouvertures de pores.

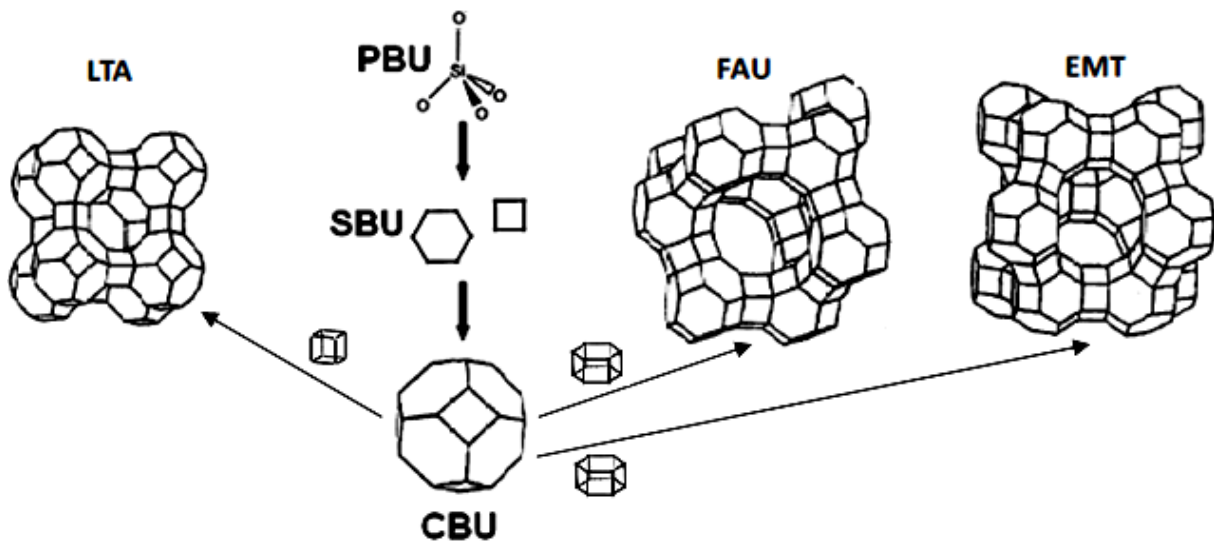


Figure I.9 : Formation des zéolites à partir d'une même unité CBU, passant par la combinaison d'unités PBU en unités SBU.

IV.2.3. Hydroxysodalite

L'hydroxysodalite HS est une zéolite microporeuse hydrophile de formule $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH})_2, n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < n \leq 4$) et de structure type SOD (figure I.9) qui se cristallise dans un système cubique (figure I.10).

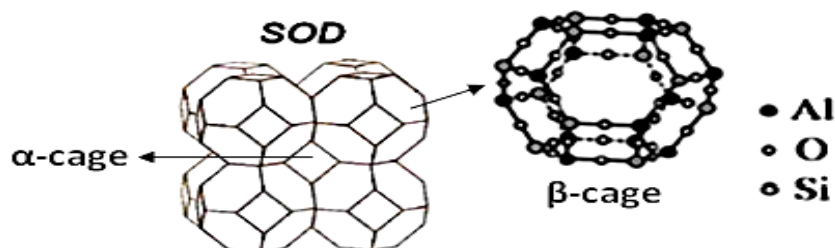


Figure I.10 : Structure de zéolite type SOD.

La structure de HS est formée par l'assemblage des unités de construction appelées cages sodalites ou β -cages constituées de 24 tétraèdres TO_4 (SiO_4 et AlO_4), l'assemblage de

quatre cages sodalites forme ce qu'on appelle α -cage. Cet empilement tridimensionnel résulte des pores de petite taille peuvent atteindre 2,8 Å.

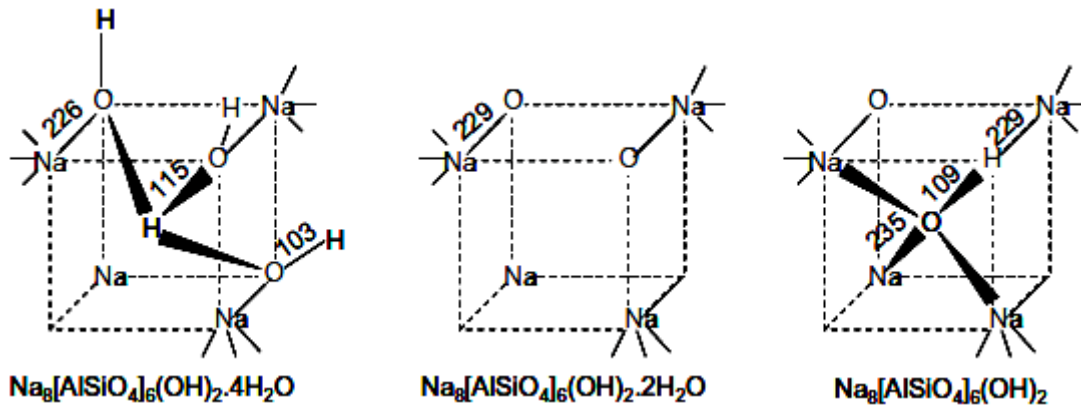


Figure I.11 : Structure cubique des différentes formes de HS [117].

La petite taille des pores rend la séparation des petites molécules possible, comme l'hélium (2,6Å), l'eau (2,7Å), l'ammoniac (2,5Å), méthane, l'hydrogène à partir des mélanges gazeux ou liquides [118, 119].

L'hydroxysodalite HS est peu stable thermodynamiquement, peut se convertir successivement en zéolite A (LTA), puis en zéolite X (FAU). Le prolongement de la durée de synthèse favorise l'incorporation d'éléments silicium dans la charpente zéolitique, entraînant la formation d'une zéolite Y (FAU) (la figure I.11).

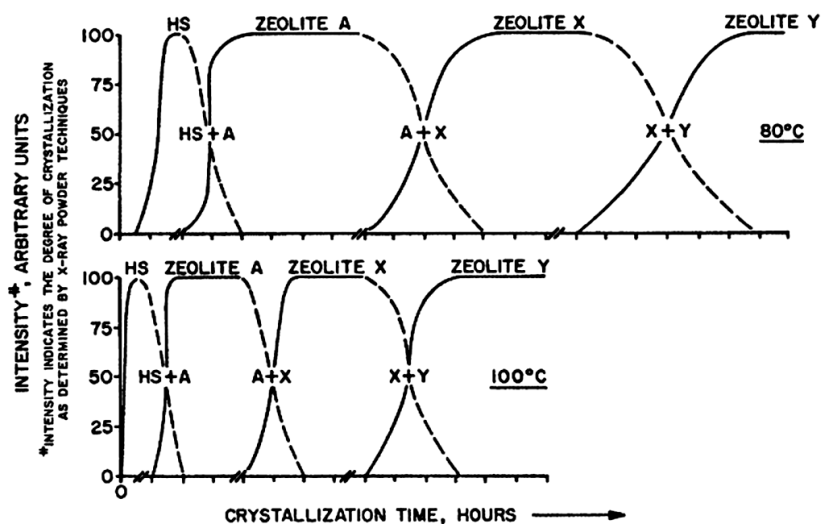
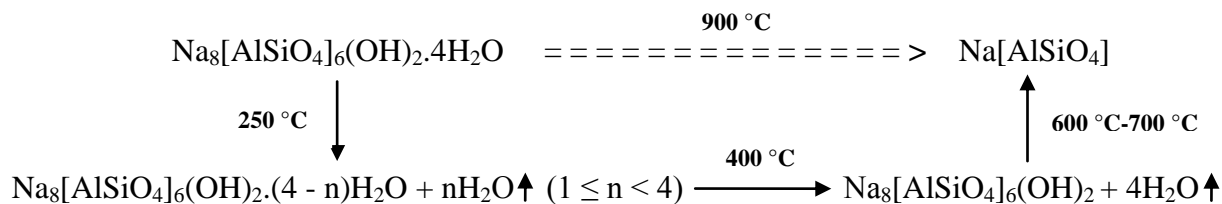


Figure I.12 : Influence de la température et du temps de synthèse sur la zéolite [120].

Les molécules d'eau contenues dans HS peuvent être éliminées vers 250 °C jusqu'à 400 °C dont on obtient HS déshydraté ($\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH})_2$). A partir 600°C ou 700°C HS se transforme en α -carnegieite, puis en nepheline ($\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$) par l'hydroxylation, et à partir

900 °C aucune trace de sodalite est visible, il est transformé totalement en nepheline. Le processus de transformation de $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en fonction de la température est décrit ci-dessous [121] :



Ces dernières années, beaucoup des membranes à base de HS ont été synthétisés. La méthode la plus utilisée pour la synthèse des membranes est la méthode hydrothermale qui est toujours suivie de la déshydratation qui constitue un désavantage à cause de non stabilité thermique de HS. En conséquence de ceci, des applications ont été développées pour remédier à ce problème, citant l'exemple de l'hydroxysodalite contenant le soufre qui est beaucoup plus stable qu'un sodalite normale HS et peut être employé dans la séparation des molécules de petite taille [122].

IV.2.4. Synthèse des zéolites

Les zéolites synthétiques sont principalement obtenues par chauffage sous pression autogène d'un système réactionnel binaire, autrement appelé hydrogel, comportant une phase solide et une phase liquide. Cet hydrogel comprend systématiquement un solvant, une ou plusieurs sources d'éléments T réactives, à savoir habituellement des oxydes ou hydroxydes amorphes nécessaires à l'édification de la charpente zéolitique, et un agent minéralisateur, généralement l'anion hydroxyde ou l'anion fluorure. Il est également possible d'inclure un ou plusieurs cations alcalins ou alcalino-terreux ainsi que différents agents structurants.

Deux mécanismes de synthèse, longtemps admis, ont été proposés au cours des années 1960 [107]. Le premier par Barrer qui implique que la nucléation ainsi que la croissance des nucléi prennent place en solution par la combinaison d'espèces siliciques, aluminique et aluminosiliciques issus de la dissolution progressive du gel en phase amorphe [123]. Selon ce mécanisme, l'agent minéralisateur sert à contrôler la dissolution de la phase amorphe et par conséquent la continuité de l'alimentation de la solution en éléments réactives.

Le deuxième mécanisme, avancé par Flanigen et Breck, propose que la formation du réseau cristallin résulte du réarrangement in situ des éléments composant la phase amorphe.

La nucléation s'initie au sein de cette phase et les cristaux se forment suivant une transformation dite solide-solide [124].

Les facteurs influençant la synthèse des zéolites sont : le rôle des agents structurants, nature des réactifs et composition du milieu de synthèse, rôle de l'agent minéralisateur, pH, influence de l'élément de charpente associé au silicium, effet du mûrissement, impact de la température, impact de la durée de synthèse, le rôle de l'agitation du milieu réactionnel et l'influence de l'ensemencement.

IV.2.5. Différentes familles des zéolites

En diverses applications, quatre grandes familles de zéolites, définies par le nombre d'atomes T dans les ouvertures de pores les plus larges, sont utilisées [125] :

- les zéolites à petits pores avec des ouvertures de pores à 8 atomes T qui ont des diamètres libres de 3 à 4,5 Å.
- les zéolites de taille de pore intermédiaire avec des ouvertures à 10 atomes T qui ont des diamètres libres de 4,5 à 6 Å.
- les zéolites à larges pores avec des ouvertures à 12 atomes T qui ont des diamètres de pores libres de 6 à 8 Å.
- les zéolites à pores ultra-larges comme VPI-5 et AIPO4-8.

IV.2.6. Principales applications des zéolites

Les principales applications des zéolites synthétiques s'inscrivent dans quatre grands domaines : la catalyse hétérogène, la séparation, l'échange ionique et l'adsorption. Du fait de leur faible rapport molaire Si/Al et de la présence d'impuretés non contrôlée, les zéolites naturelles sont principalement appliquées en tant que tamis moléculaire depuis les travaux de Weigel et Steinhoff en 1925 [126] ou en tant qu'échangeuses d'ions [127].

IV.2.6.1. Échange ionique

L'échange ionique est, en termes de tonnage, la principale application des zéolites. Cette capacité d'échange cationique est due à la présence, au sein de la charpente zéolitique, d'espèces trivalentes qui se substituent partiellement aux atomes siliciques. Leur présence crée des charges négatives au sein de la charpente minérale, neutralisées par des cations de compensation labiles occlus au niveau de la zéolite.

IV.2.6.2. Séparation

Les zéolites sont également largement utilisées dans l'industrie de pétrochimie pour séparer les fractions pétrolières. Parmi les procédés employés, le plus connu est la séparation des n-paraffines dans un mélange contenant iso- et n-paraffines par la zéolite A (LTA) [128]. Plus particulièrement, la zéolite Ca-A est capable de séparer sélectivement un mélange de 3-méthyl-heptane et de n-hexane. Un autre exemple est celui de la séparation d'un mélange de meta- et de para-xylène par la zéolite H-ZSM-5 (MFI) [129]. La séparation de l'oxygène de l'air et de l'azote par la zéolite Li-LSX (Low Silica X, Si/Al = 1, FAU) [130] est également un procédé de fort intérêt industriel.

IV.2.6.3. Adsorption

Les zéolites possèdent un large volume poreux, des pores aux dimensions calibrées et une hydrophobicité ajustable. Ces propriétés leur confèrent de nombreuses utilisations en adsorption, notamment pour la déshydratation et la purification. Historiquement, la première utilisation fut en tant que tamis moléculaire, afin de préserver les solvants organiques et les gaz de l'humidité. Aujourd'hui les zéolites à caractère hydrophile, telles que les zéolites Na-X (FAU) et K-A (LTA), sont également utilisées afin d'éliminer les traces d'humidité au sein des vitres à double vitrage, de sulfure d'hydrogène à la sortie des cheminées d'usine ou de produits soufrés présents dans certaines fractions pétrolières [107].

IV.2.6.4. Catalyse hétérogène

Leurs propriétés intrinsèques, et plus particulièrement leur acidité de Brønsted modulable, leur haute surface spécifique, leur capacité d'adsorption, la taille moléculaire de leurs pores, et leur haute stabilité thermique et hydrothermale font des zéolites des matériaux prisés pour la catalyse hétérogène. Particulièrement, depuis leur première utilisation dans les années 1960 par Mobil en tant que catalyseur de craquage en lit fluidisé (FCC), les zéolites ont contribué à l'amélioration notable de divers procédés pétrochimiques et de raffinage [131]. Les zéolites présentent 18,5 % des parts de marché des catalyseurs, un poids de près de 23 milliards de dollars dans la balance économique mondiale en 2005 pour une croissance annuelle moyenne de 5 % [132].

IV.2.6.5. Application émergente

Une des applications émergentes et à fort potentiel est le stockage d'énergie par intrusion d'eau à pression puissante au sein de matériaux poreux et hydrophobes, et en

particulier dans des zéolites. Selon l'ouverture de pore de la zéolite, jusqu'à 15 J.g^{-1} peuvent être stockés au sein d'une zéolite de manière réversible [133].

V. Rappels sur les plans d'expériences

La méthode des plans d'expériences a été mise au point au début du siècle, dans les années 1920, par R.A. Fisher, dans le cadre d'études agronomiques. Elle a pris un essor considérable avec le développement de l'informatique et la puissance de calcul qui l'accompagne.

La méthodologie des plans d'expériences correspond à une série d'essais définis à partir d'une stratégie optimale permettant la prédiction d'une réponse avec le minimum d'erreurs et un minimum d'essais sur la base d'un modèle postulé. La répartition des essais n'est pas une sélection au hasard ou à l'intuition ; elle respecte des critères statistiques.

Selon la norme ISO 3534-3, les plans d'expériences constituent essentiellement une planification d'expériences afin d'obtenir des conclusions solides et adéquates de manière efficace et économique. La méthodologie des plans d'expériences se base sur le fait qu'une expérience convenablement organisée, conduira fréquemment à une interprétation statistique relativement simple des résultats.

V.1. Pourquoi faire des plans d'expériences ?

Les progrès des sciences et de la technologie sont étroitement liés aux réponses que l'homme a pu apporter aux interrogations que lui pose régulièrement la nature. Ces réponses résultent le plus souvent d'une analyse des observations expérimentales obtenues par une approche méthodologique rigoureuse. Nous pouvons donc dire que, sans expérimentation physique ou numérique, il n'y a pas de solution. L'expérimentation est donc un des moyens privilégiés pour acquérir ou améliorer les connaissances mais, elle doit être optimisée en obtenant des informations le plus fiables possibles en un minimum d'essais, c'est l'objectif de la méthode des plans d'expériences. Le succès des plans d'expériences dans la recherche et l'industrie est lié au besoin de compétitivité des entreprises : ils permettent une amélioration de la qualité et une réduction des coûts. Les plans d'expériences s'appliquent aux cas suivants : Etudes techniques avec détermination des cotations et tolérances, optimisation de processus, étude des moyens de fabrication, essais de mise en point, essais d'endurance et essais de laboratoire.

V.2. Formulation du problème

Vous êtes confrontés à un problème complexe. De multiples paramètres sont susceptibles d'influer sur le système étudié. La performance que vous cherchez à atteindre est caractérisée par une ou plusieurs réponses.

Ce type de problème peut être schématisé par une boîte noire que l'on cherche à "éclaircir" pour mieux en comprendre le fonctionnement et en optimiser les performances. La démarche est expérimentale : l'information sur le phénomène observé est acquise à partir d'essais préalablement planifiés.

V.3. Etapes de la démarche de la méthode d'expériences

Une dépendance fondamentale existe entre l'objectif recherché et la définition du plan d'expériences. Cependant, dans les deux cas, les étapes de la démarche se déroulent dans un ordre similaire à savoir :

- Définition des objectifs et des réponses.
- Choix d'une stratégie expérimentale.
- Définition des facteurs.
- Définition du domaine expérimental.
- Définition du modèle empirique.
- Construction du plan d'expériences.
- Expérimentation.
- Analyse globale des résultats d'essais.
- Analyse mathématique des résultats d'essais.
- Analyse statistique du modèle.
- Analyse graphique du modèle.
- Validation du modèle et des informations obtenues.

V.4. Modélisation des plans d'expériences

L'étude d'un phénomène peut, le plus souvent, être schématisé de la manière suivante : on s'intéresse à une grandeur Y , que nous appellerons par la suite **réponse**, qui dépend d'un grand nombre de variables X_1, X_2, \dots, X_n , que nous appellerons par la suite **facteurs**.

La modélisation consiste à trouver une fonction " f " telle que $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$. Une méthode classique d'étude consiste en la mesure de la réponse Y pour plusieurs valeurs de la variable X_i tout en laissant fixe la valeur des $(n-1)$ autres variables. On réitère alors cette méthode pour chacune des variables. Ainsi, par exemple, si nous avons 4 variables et si l'on décide de donner 5 valeurs expérimentales à chacune d'elles, nous sommes conduits à effectuer $5^4 = 625$ expériences. Ce nombre élevé dépasse les limites de faisabilité tant au niveau du temps que du coût. Il faut donc réduire le nombre d'expériences à effectuer sans pour autant perdre sur la qualité des résultats recherchés. L'utilisation d'un plan d'expérience donne alors une stratégie dans le choix des méthodes d'expérimentation.

V.5. Types des plans d'expériences

Il existe différents types de plans d'expériences, on site :

V. 5.1. Plans de criblage

Ces plans sont conçus pour déterminer les facteurs les plus importants affectant une variable de réponse. La plupart de ces plans utilisent des facteurs à deux niveaux uniquement. Ces facteurs peuvent être quantitatifs ou qualitatifs. Parmi les plans proposés : plans factoriels à 2 niveaux, plans factoriels à niveaux mixtes et plans factoriels fractionnaires.

V. 5. 2. Plans factoriels complets/fractionnaires

- ✓ Plans factoriels complets : toutes les combinaisons des niveaux de facteurs sont présentes.
- ✓ Plans factoriels fractionnaires : tous les niveaux de chaque facteur sont présents, mais pas toutes les combinaisons possibles de facteurs.

V. 5 .3. Plans de mélanges

Ce type de plans permet de connaître une ou plusieurs propriétés, dépendant de la proportion de chaque constituant dans le mélange étudié.

V.5.4. Plans en surface de réponse

Le problème consiste à connaître n'importe quel point du domaine expérimental la valeur d'une ou plusieurs propriétés. L'objectif est de trouver des conditions expérimentales optimales pour une propriété étudiée ou de déterminer une zone de compromis acceptable entre les objectifs sur différentes propriétés (jusqu'à 20). Cette recherche passe par l'utilisation d'un modèle mathématique empirique pour représenter chaque réponse dans le domaine expérimental. Le modèle polynomial retenu est soit du premier degré soit du second degré.

Ces plans utilisent au minimum 3 niveaux pour les facteurs expérimentaux. Parmi les plans proposés : plans factoriels à 3 niveaux, plans composites centrés, plans de Box-Behnken...

V.6. Optimisation par la méthode de surface de réponse

La méthode des surfaces de réponse est un ensemble de techniques mathématiques qui se base sur la conception expérimentale pour déterminer la portée des variables d'entrée indépendantes. Cette méthode permet, grâce à des modèles mathématiques empiriques, de déterminer une relation d'approximation entre les réponses de sortie et les variables d'entrée pour optimiser les paramètres du procédé afin d'atteindre des réponses souhaitables. Dans cette méthode, la réponse peut s'écrire sous la forme suivante :

$$Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_k) + \varepsilon \quad (I.28)$$

où f est la fonction réponse qui dépend des variables aléatoires X_i indépendantes et ε est un terme qui représente d'autres sources de variabilité.

V.6.1. Notion de la surface de réponse

Les niveaux x_i représentent les coordonnées d'un point expérimental et y est la valeur de la réponse en ce point. On définit un axe orthogonal à l'espace expérimental et on l'attribue à la réponse. La représentation géométrique du plan d'expériences et de la réponse nécessite un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental. Un plan à deux facteurs utilise un espace à trois dimensions pour être représenté : une dimension pour la réponse, deux dimensions pour les facteurs.

A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse (figure I.12).

Le nombre et de l'emplacement des points d'expériences est le problème fondamental des plans d'expériences. On cherche à obtenir la meilleure précision possible sur la surface de réponse tout en limitant le nombre d'expériences.

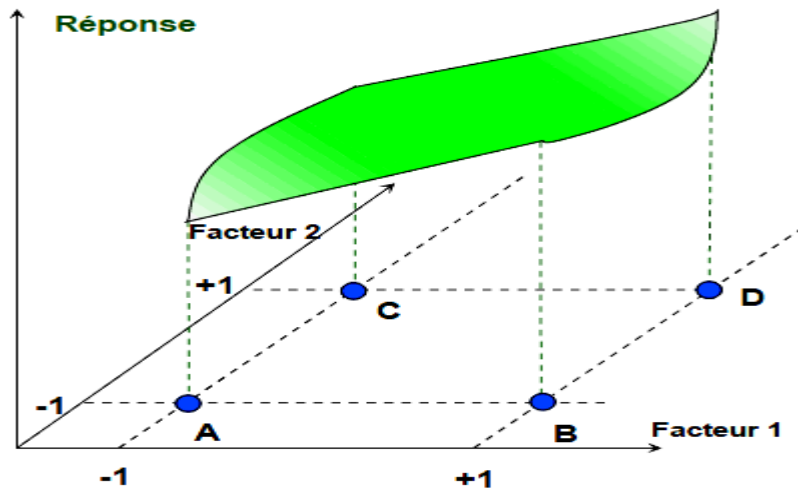


Figure I.13 : Surface de réponse de deux facteurs.

V. 6.2. Modélisation et statistique des données

Le comportement de la surface de réponse se base sur un modèle polynomial complet de second ordre suivant :

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n (\beta_i X_i) + \sum_{i=1}^n (\beta_{ii} X_i^2) + \sum \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (\beta_{ij} X_i X_j) + \dots \quad (\text{I.29})$$

Ce type de modèle permet l'estimation d'une surface de réponse pour étudier les effets linéaires, les effets quadratiques et les effets d'interactions :

- Y représente la fonction de réponse.
- β_0 est la constante polynomiale qui exprime l'effet moyen général.
- β_i , β_{ii} et β_{ij} sont les coefficients des effets linéaires, quadratiques et interaction, respectivement.
- X_i et X_j représentent les variables codées indépendants.

Pour la détermination des coefficients et donc l'interprétation et la validation des résultats, on utilise des calculs statistiques tels que le test de Student, le test de Fisher et l'analyse de la variance ANOVA. Les logiciels tels que MINITAB, NEMROWD, JMP et DESIGN EXPERT sont les plus utilisés pour l'optimisation par la méthodologie de surface de réponse.

Chapitre II :
Techniques expérimentales

I. Techniques d'analyses et de caractérisation

I.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Son principe est de balayer un échantillon suivant une interaction par une sonde électronique. Les informations provenant de l'interaction faisceau d'électrons-matériau sont transformées en signal électrique. Ce signal module l'intensité du faisceau d'un tube d'oscilloscope ou de télévision à balayage synchrone. L'image est obtenue après le balayage complet de l'écran. Cependant, le MEB reste applicable aux minéraux et matériaux solides. En ne considérant que l'aspect morphologique par formation d'images électroniques, le champ d'application est très vaste : identification des minéraux des sédiments, microfissures et microcavités dans les minéraux, texture microscopique, corrosion, étude de l'état de surface d'un catalyseur.

Suite aux interactions du faisceau d'électrons primaires avec les atomes du matériau analysé, sont créés des photons X (phénomène de désexcitation). La collecte de ces photons par un détecteur spécifique (noté EDS, EDX ou EDAX) couplé au MEB permet de compléter la partie imagerie par des analyses chimiques élémentaires de surface.

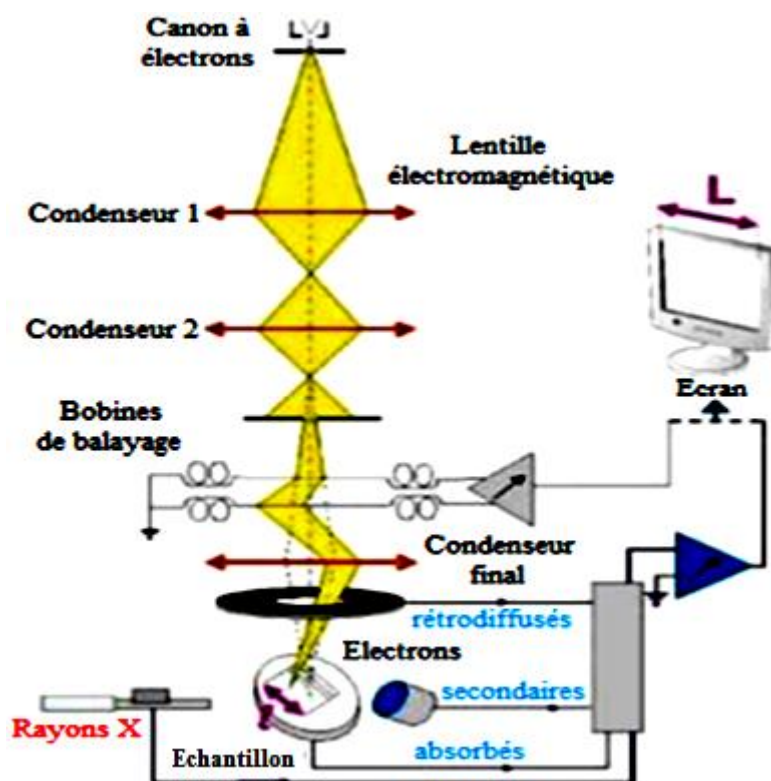


Figure II.1 : Schéma principe de fonctionnement du MEB.

Les échantillons sous forme de pastilles ont été préparés à l'aide d'une pastilleuse Specac Eurolabo et analysés par un microscope MEB (FEI Quanta 200) équipé de sonde EDAX pour microanalyse de surface.

I.2. Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie MET est proche dans son principe de la microscopie optique. Cependant la longueur d'onde associée au faisceau électronique étant beaucoup plus faible que celle d'un faisceau de lumière, la résolution en microscopie électronique s'en trouve nettement améliorée. Il existe néanmoins des contraintes liées à l'utilisation des électrons : la présence d'un vide poussé dans la colonne du microscope est indispensable, ainsi que l'utilisation d'échantillons ultra-minces d'épaisseur de l'ordre de 100 nm afin d'être le plus possible transparent aux électrons.

Dans un microscope MET, l'image est formée par un faisceau d'électrons qui traverse l'échantillon, ce qui permet d'en observer les caractéristiques structurales internes en détails. Le degré de brillance des points de l'image résulte de la façon dont les différentes régions de l'échantillon diffractent, absorbent, ou diffusent les électrons incidents. Comme les matériaux solides absorbent fortement les électrons, il faut donner à l'échantillon la forme d'une lame très mince, qui laissera passer une fraction suffisante du faisceau incident. Après avoir traversé l'échantillon, les électrons sont projetés sur un écran fluorescent ou une plaque photographique où se forme l'image dont l'agrandissement peut atteindre 150 à 500 000 fois.

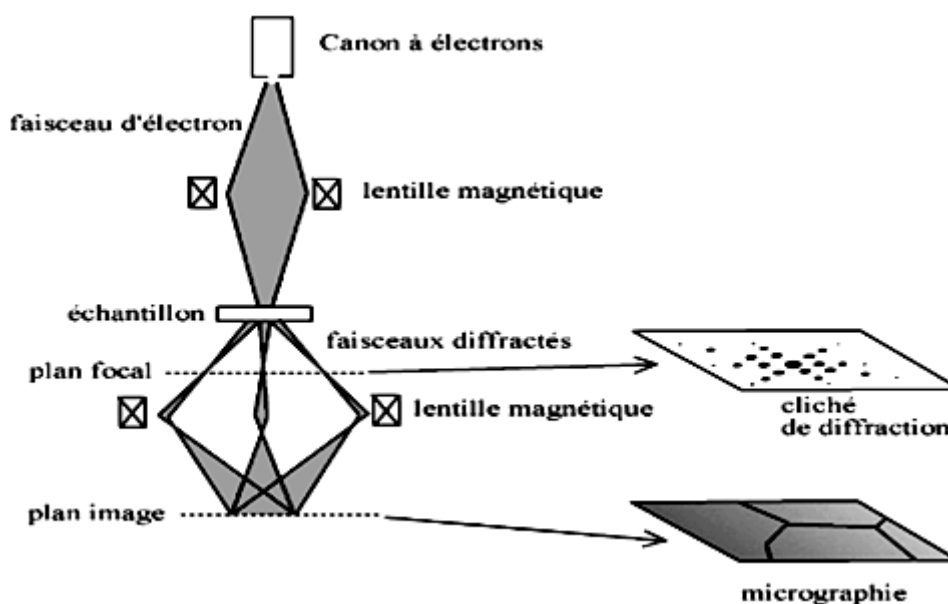


Figure II.2 : Schéma principe de fonctionnement du MET.

Les échantillons sous forme des lames très minces ont été analysés par un microscope MET FEI Tecnai G2 couplé avec un spectromètre EDAX pour microanalyse chimique, avec une résolution de 0,35 nm et à une tension de 120 KV.

I.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est utilisée pour mesurer les contraintes résiduelles présentes dans le matériau. Pour cela, l'échantillon à analyser est irradié à l'aide d'une source d'énergie. Si l'on suppose que le rayon incident forme un angle θ avec la surface du matériau (figure II.3), alors seuls les plans cristallins respectant la loi de Bragg induiront une diffraction, mesurée par une évolution de l'intensité en fonction de l'angle θ . La loi de Bragg s'exprime comme suit :

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

où λ est la longueur d'onde et d_{hkl} est la distance interréticulaire entre les plans de même famille hkl . Dans la figure II.3, seuls les cristaux des grains A et B respectent la loi de Bragg et conduisent donc à une diffraction. Dans le cas du grain C, il faudrait effectuer une rotation d'angle ψ pour respecter la loi de Bragg et permettre la diffraction de ses cristaux. En relevant la valeur des angles auxquels le pic de diffraction apparaît, la distance interréticulaire entre les plans cristallins peut être calculée (relation II.1). Si le matériau est contraint (présence de contraintes résiduelles ou d'un chargement) alors les distances interréticulaires relevées seront différentes de celle d'un matériau vierge de contraintes et la différence sera proportionnelle aux contraintes agissant sur les plans. Les contraintes résiduelles prenant place à la surface d'un matériau sont calculées selon différents angles ψ à l'aide de mesures d'intensité réalisées. En exploitant la variation de θ en fonction de ψ (tracé de $2\theta = f(\sin^2\psi)$), la théorie de l'élasticité linéaire est ensuite utilisée pour déterminer les contraintes, appliquées ou résiduelles, agissant sur les plans diffractants.

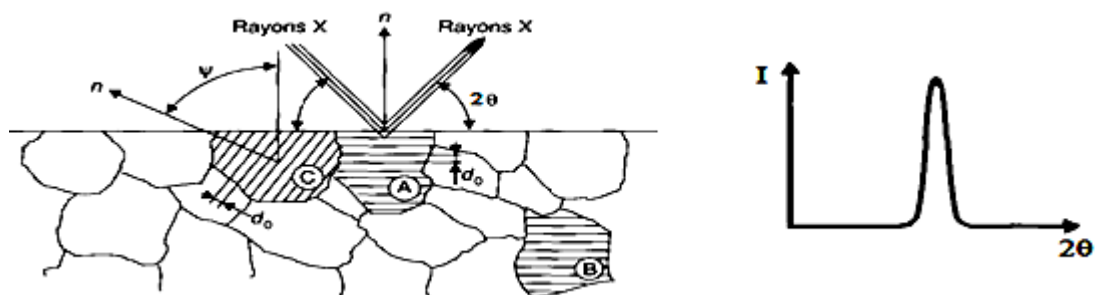


Figure II.3 : Principe de la diffraction des rayons X et de la loi de Bragg.

Le diffractomètre des rayons X utilisé est X'Pert Pro Panalatycaal équipé d'un détecteur à scintillation X'Celerator ultrarapide avec faisceau de rayonnement K_{α} ($\lambda = 0,154060$ nm), fonctionnant à la tension 40 kV et au courant 30 mA avec une cible de cuivre. Les données en 2θ ont été recueillies entre 10 et 80° sur des échantillons en poudre.

I.4. Spectroscopie de fluorescence à rayons X (FRX)

La spectrométrie FRX est une technique d'analyse chimique utilisant une propriété physique. Lors de bombardement de la matière avec des rayons X, la matière réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X ; c'est la fluorescence X ou émission secondaire de rayons X. Les rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition élémentaire de l'échantillon, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments.

L'analyse chimique par fluorescence X, généralement par la méthode de la perle fondue, consiste à dissoudre un échantillon solide dans un verre fondue, en général un mélange de tétraborate de lithium $Li_2B_4O_7$ et de métaborate de lithium $LiBO_2$. On utilise typiquement des dilutions de 1/5 (1 g de produit à analyser et 4 g de fondant).

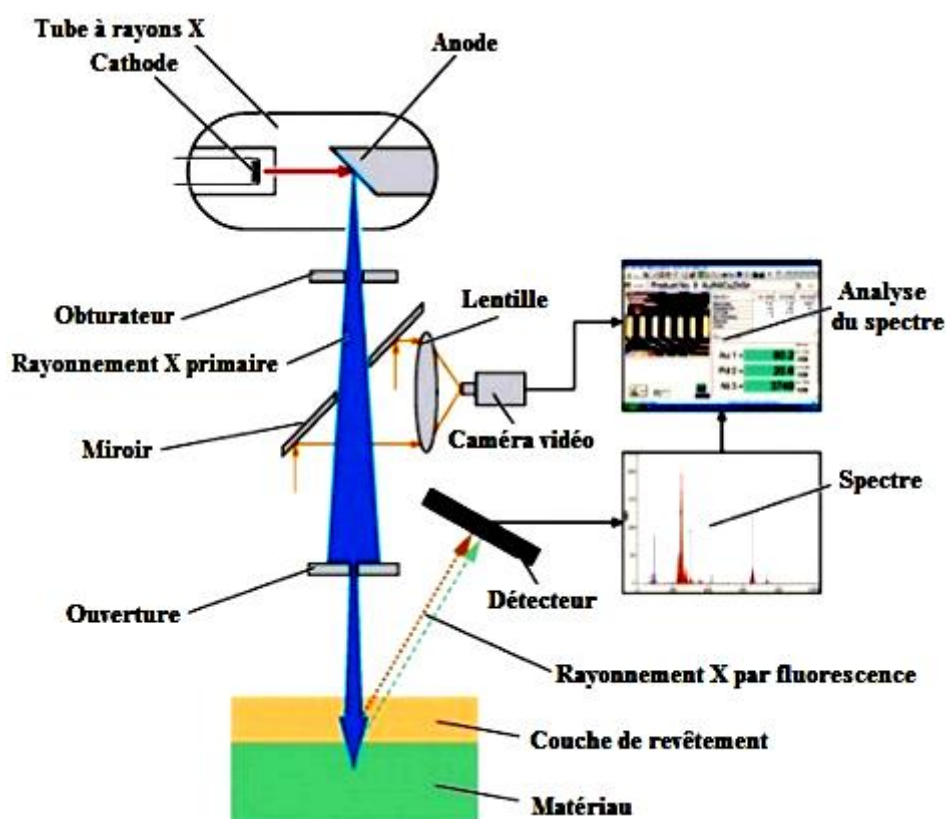


Figure II.4 : Schéma principe de fonctionnement du FRX.

L'analyse chimique élémentaire des matériaux en pastilles a été effectuée à l'aide d'un spectromètre de fluorescence X séquentiel Axios Panalytical avec un canal de mesure basé sur un seul goniomètre couvrant la gamme complète de mesure du Bore au Uranium.

I.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IRTF est une technique de mesure pour l'acquisition de spectres électromagnétiques de la région infrarouge. La lumière infrarouge passe à travers l'échantillon et on obtient un signal interférogramme. Ce signal subit une transformée de Fourier, on obtient un spectre composé des bandes à des nombres d'onde caractéristiques aux groupements chimiques des molécules contenant dans l'échantillon.

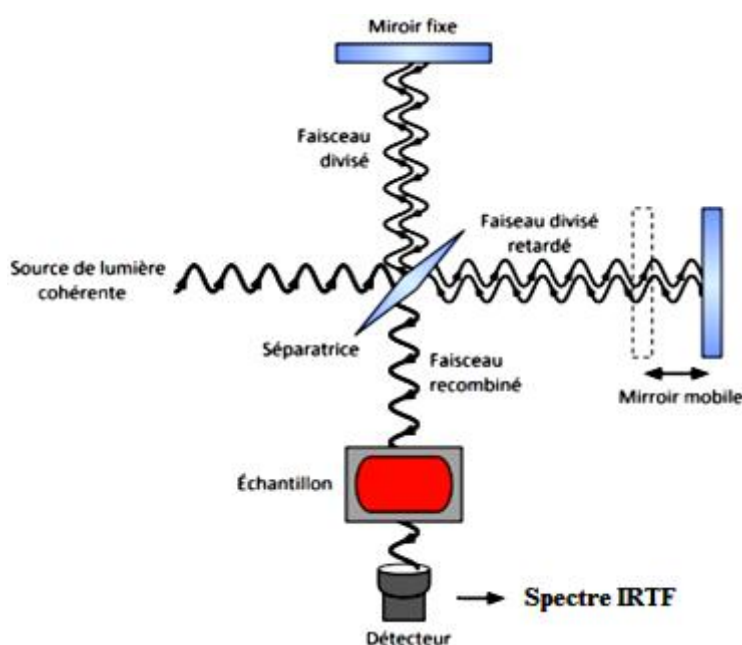


Figure II.5 : Schéma principe de fonctionnement de l'IRTF.

Les poudres des échantillons ont été analysées par un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Bruker Vertex 70) avec une résolution de 4 cm^{-1} où la gamme de bande varie de 400 à 4000 cm^{-1} .

I.6. Mesure de surface spécifique par la méthode de BET

La mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote est la méthode la plus fréquemment utilisée pour la caractérisation des matériaux. Brunauer, Emmet et Teller (BET) ont conçu un modèle d'adsorption en multicouches de molécules d'azote. Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (-195 °C). Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien

dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote.

Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide. L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide dite équation BET est la suivante :

$$P / [V(P_0 - P)] = [1 / (V_m C)] + [(C - 1) / (V_m C)] P / P_0 \quad (\text{II.2})$$

P : pression d'équilibre ;

P₀ : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'essai ;

V : volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P ;

V_m : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une mono-couche moléculaire d'adsorbat ;

C : constante caractéristique du système gaz-solide étudié ;

L'équation BET permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche V_m. Une fois ce volume connu, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation :

$$S_{\text{BET}} = (V_m / 22414) \cdot N_a \cdot \sigma \quad (\text{II.3})$$

S_{BET} : Surface totale de l'échantillon ;

N_a : Nombre d'Avogadro ;

σ : surface d'une molécule de gaz N₂ (σ = 0.162 nm²) ;

V_m = 1 / (a + b) : est déterminé en traçant la courbe P / [V(P₀ - P)] en fonction de P/P₀ qui est une droite avec a coefficient directeur de la droite et b son ordonnée à l'origine ;

L'adsorption complète permet de connaître le volume total poreux de l'échantillon selon la méthode de Barrett, Joyner et Halende (BJH). Le phénomène inverse, la désorption, donne accès à la distribution poreuse de ce même échantillon.

La surface spécifique et les caractéristiques des pores des échantillons ont été mesurées par Micromeritics ASAP 2420 en utilisant de l'azote liquide comme bain de refroidissement (-195,78 °C).

I.7. Thermo-analyse TG-DSC

L'analyse thermique désigne une technique qui permet la mesure, en fonction de la température, de l'un des grandeurs caractéristiques d'une propriété physique quelconque d'un échantillon. Cette technique présente souvent un caractère dynamique, c'est-à-dire que les mesures s'effectuent pendant l'échauffement ou le refroidissement progressif de l'échantillon avec un programme de températures bien contrôlé.

I.7.1. Analyse thermogravimétrique

La thermogravimétrie (TG) permet d'étudier les phénomènes physicochimiques en fonction de la température suite à la variation de la masse comparativement à celle d'un étalon inerte choisi comme référence. Elle permet donc d'étudier des réactions dans lesquelles un échantillon voit sa masse varier. La courbe qui présente l'évolution de la masse ou du pourcentage de masse en fonction du temps est appelée thermogramme ou courbe de décomposition thermique.

I.7.1. Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage ou DSC (Differential Scanning Calorimetry) est basée sur les réactions thermiques qui se produisent lorsqu'un minéral subit un chauffage. Le principe de cette méthode consiste à chauffer simultanément l'échantillon et un témoin dépourvu d'effets thermiques (référence inerte) dans le domaine de température étudié. Chaque événement (transformations allotropiques, décompositions, fusions, etc..) est accompagné d'une absorption ou d'un dégagement de chaleur qui se traduit par une différence de température ΔT , et bien évidemment une différence d'énergie ΔE . Ces événements permettent d'établir une courbe donnant l'évolution de l'énergie en fonction de la température à laquelle il est soumis.

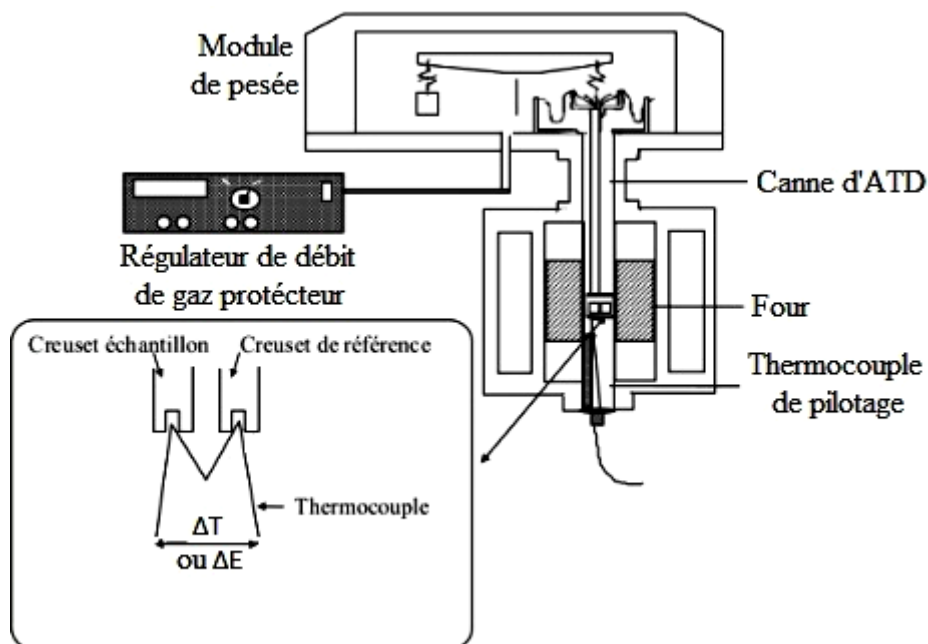


Figure II. 6 : Dispositif d'analyse thermique TG-DSC.

L'analyse thermique TG-DSC a été effectuée à l'aide d'un appareil type Seteram Setsys-1750-TG Quartz, dans la gamme de température 25 - 1300° C. Tous les échantillons sont calcinés dans un four sous argon avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min.

I.8. Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

La spectrométrie XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) est une méthode qui implique la mesure des spectres de photoélectrons induits par des photons de rayon X.

L'irradiation de l'échantillon par des rayons X monochromatiques provoque l'ionisation de ses atomes par effet photoélectronique. Chaque photon X incident à la même énergie puisque le faisceau est monochromatique. Lors de l'interaction faisceau-atome, une partie de cette énergie dite énergie de liaison sert à rompre la liaison et le reste constitue l'énergie cinétique qui se transfère à l'électron.

Le spectre en énergie cinétique présente donc des pics, et l'on peut déterminer l'énergie de liaison E_L correspondant à chaque pic par la relation d'Einstein :

$$E_L = h\nu - E_c \quad (\text{II.4})$$

E_L : Énergie de liaison [J]

E_c : Énergie cinétique électronique [J]

h : Constante de Planck [J s] ($\sim 6,626\ 0\ 755 \times 10^{-34}$)

ν : Fréquence de radiation [s^{-1}]

On peut également calculer la composition chimique de la surface du matériau analysé sur une profondeur de 10 nm environ, par comparaison avec des spectres référentiels.

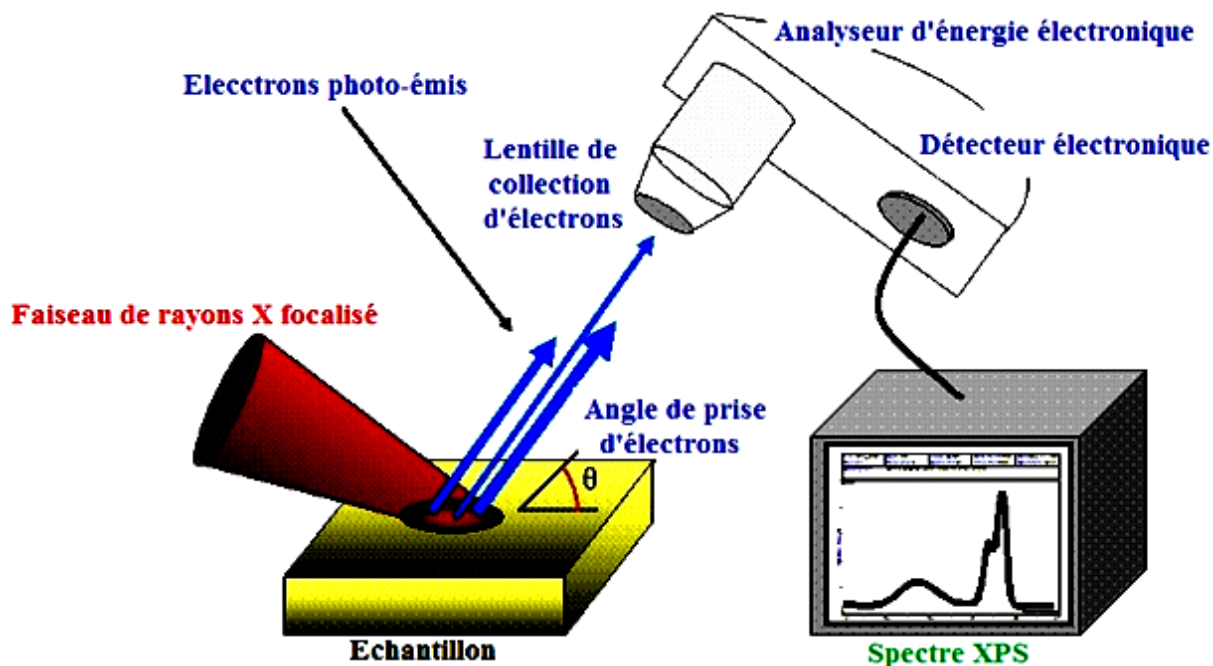


Figure II.7 : Schéma principe de fonctionnement du XPS.

L'analyse XPS a été effectuée à l'aide de spectromètre Leybold-Heraeus LHS-10. La chambre principale de spectromètre, fonctionnant à une pression $< 2.10^{-9}$ Torr, est équipée d'un analyseur électronique hémisphérique EA-200 MCD avec une source de rayon X (Al K, $h\nu = 1486,6$ eV) fonctionnant à 120 W et à 30 mA.

I.9. Spectroscopie UV-Vis de réflexion diffuse (DRS)

La spectroscopie DRS (Diffuse Reflectance Spectroscopy) mesure la quantité de photons réfléchis de façon diffuse (pourcentage de réflectance) à la surface d'un solide après avoir absorbé des photons incidents et de calculer son énergie de la bande interdite (ou le gap : E_g). Les valeurs de la réflectance R peuvent être reliées au coefficient d'absorption du solide par la méthode de Kubelka-Munk avec l'expression :

$$\alpha = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (\text{II.5})$$

Pour un semi-conducteur avec un gap indirect tel que TiO_2 , la valeur de l'énergie E_g peut être obtenue à partir la relation de Tauc :

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2 \quad (\text{II.6})$$

où h est la constante de Planck, ν est la fréquence de photon et B est une constante.

En traçant la courbe $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ et par extrapolation linéaire, nous obtenons exactement la valeur de E_g .

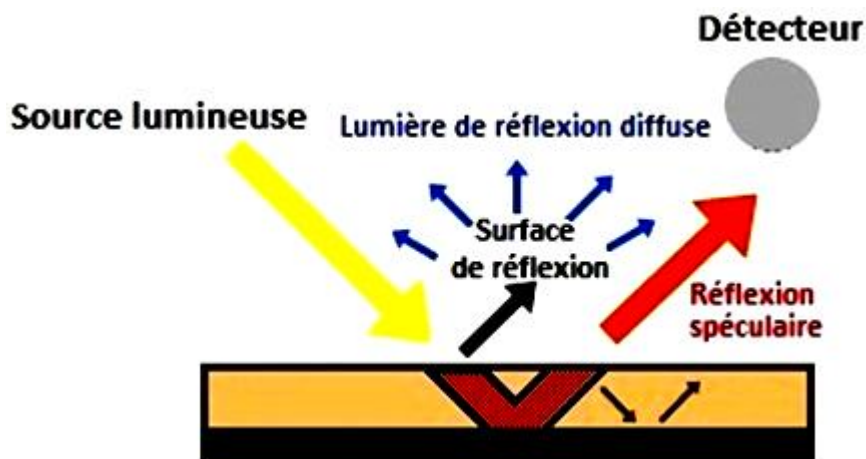


Figure II.8 : Schéma principe de fonctionnement du DRS.

Les spectres DRS $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ ont été enregistrés sur un spectromètre Varian Cary 5 équipé d'une sphère d'intégration en utilisant le polytétrafluoroéthylène comme référence.

I.10. Spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif (ICP-AES)

La spectrométrie ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) est une méthode qui consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon (ou parfois d'hélium), c'est-à-dire que les atomes de la matière à analyser sont transformés en ions par une sorte de flamme extrêmement chaude (jusqu'à 8000 K). L'échantillon pénètre généralement dans le plasma sous une forme condensée (liquide ou solide), il doit donc subir des changements d'état : ionisation, fusion ou vaporisation. L'introduction a lieu au centre du plasma, parallèlement au flux de gaz plasmagène.

La spectrométrie d'émission est fondée sur l'analyse de photons émis par des atomes après excitation. L'énergie et l'intensité des photons émis sont liées respectivement au type d'atome et à leur concentration en se basant sur l'analyse d'un étalon aux mêmes conditions. L'utilisation d'une source plasma peut doser pratiquement toute la classification périodique.

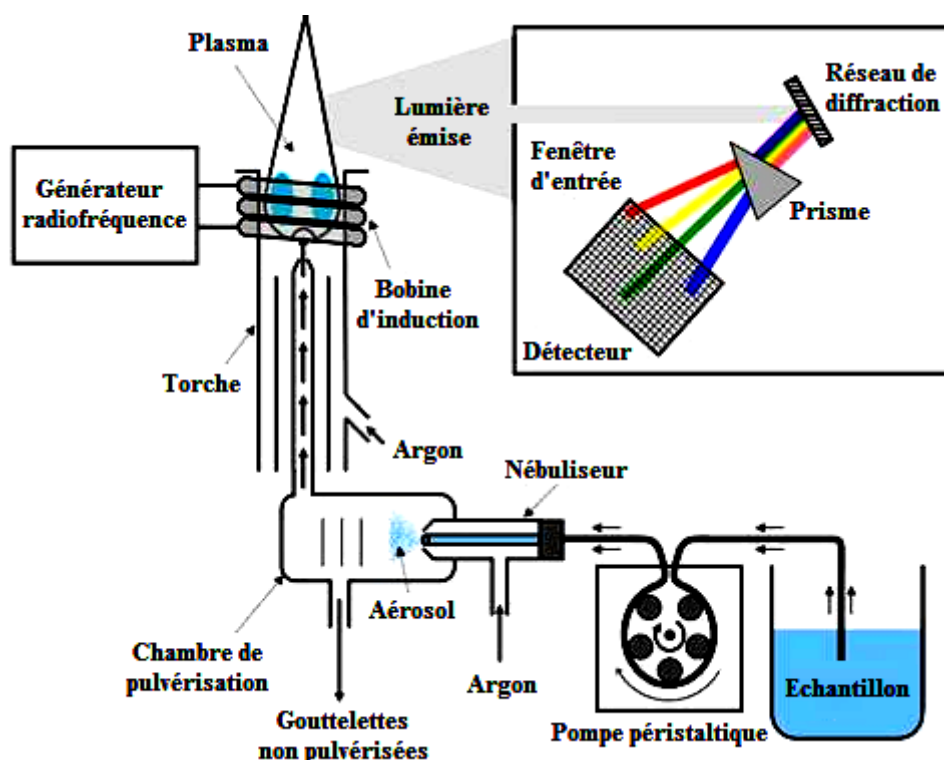


Figure II.9 : Schéma principe de fonctionnement de l'ICP-AES.

Le spectromètre ICP-AES utilisé pour doser le cuivre et le cobalt, non piégés par les catalyseurs, est Activa-M (Horiba Jobin Yvon, France) avec plasma d'argon.

I.11. Spectroscopie d'absorption atomique à flamme (SAAF)

L'absorption atomique de flamme sert à doser essentiellement les métaux en solution. Cette méthode d'analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d'un analyte (élément à doser) transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à des températures élevées (2000 à 3000 °C) pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites. La spectrométrie SAAF est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés. Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes, et donc proportionnelle aux concentrations des analytes à doser.

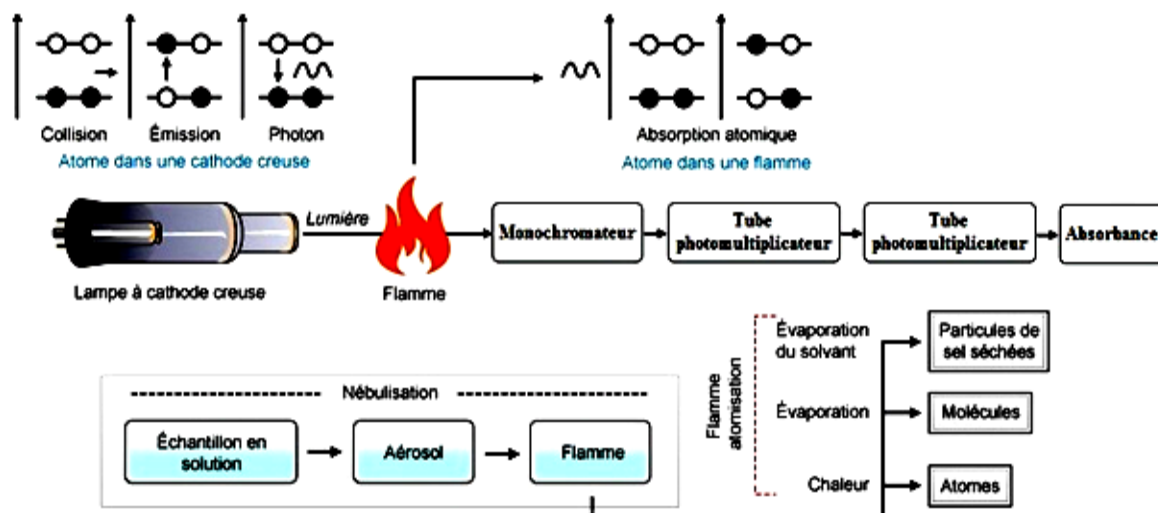


Figure II.10 : Schéma principe de fonctionnement du SAAF.

Le spectromètre d'absorption atomique à flamme Thermo Scientific iCE 3500 a été utilisé pour le dosage du cuivre et du cobalt résiduels à la fin de la réaction d'oxydation.

I.12. Spectrophotométrie UV-visible

Spectrophotométrie UV-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm - 1400 nm). Cette technique est utilisée pour analyser des solutions de métaux de transition et des composés organiques. Le spectre correspondant à cette technique est plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. La loi de Beer-Lambert indique que l'absorbance d'une solution à la longueur d'onde maximale λ_{\max} (établi à partir le spectre), est proportionnelle à sa concentration et la distance parcouru par la lumière dans celle-ci :

$$A_{\lambda} = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C \quad (\text{II.7})$$

où I/I_0 est la transmittance de la solution (sans unité), A est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité), ϵ_{λ} est le coefficient d'extinction molaire (en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

La détermination de la concentration se fait dans la pratique soit à partir d'une courbe d'étalonnage à λ_{\max} qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, soit quand le coefficient d'extinction molaire ϵ_{λ} est connu.

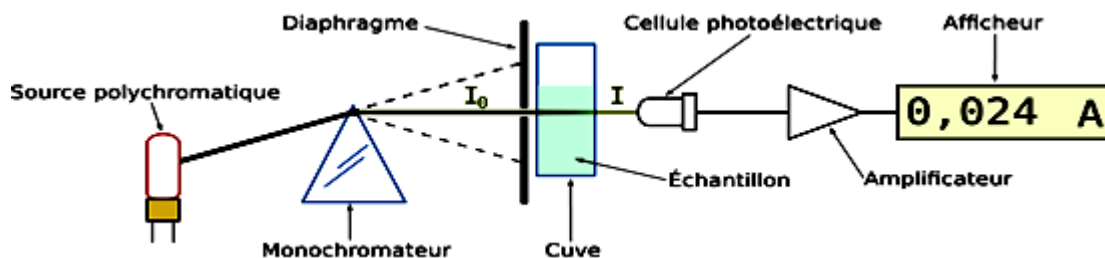


Figure II.11 : Schéma principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-Visible.

La détermination de la concentration résiduelle du phénol a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis (Jasco V-530) à une longueur d'onde $\lambda_{\max} = 270$ nm. Ce même spectrophotomètre a été utilisé pour doser H_2O_2 après complexation par le chlorure de titane (TiCl_4) à une longueur d'onde $\lambda_{\max} = 410$ nm (méthode d'Eisenberg).

I.13. Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)

La chromatographie HPLC (High Performance Liquid Chromatography) permet la séparation ou la purification d'un ou de plusieurs composés d'un mélange en vue de les identifier et de les quantifier. Les solutés, composés à séparer, sont mis en solution dans un solvant. Ce mélange est introduit dans la phase mobile liquide (éluant). Suivant la nature des molécules, elles interagissent plus ou moins avec la phase stationnaire dans un tube capillaire (colonne chromatographique).

La phase mobile poussée par une pompe sous haute pression, parcourt le système chromatographique. L'échantillon à analyser est injecté puis transporté à travers ce système. Les composés en solution se répartissent alors suivant leur affinité entre la phase stationnaire et la phase mobile. A l'aide d'un détecteur approprié en sortie de la colonne, on obtient l'ensemble des pics enregistrés appelé chromatogramme dont chaque soluté est caractérisé par un pic et un temps de rétention.

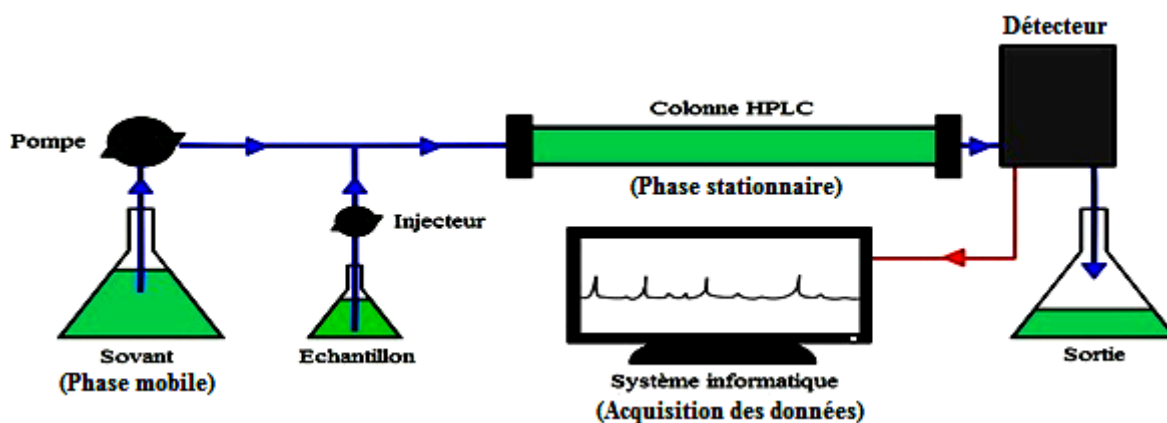


Figure II.12 : Schéma principe de fonctionnement du HPLC.

Les analyses ont été effectuées pour l'identification du phénol et des produits intermédiaires à l'aide d'un appareil Agilent ProStar équipée par une colonne Supelco Discovery C18 (25 cm de hauteur, 4,6 mm de diamètre intérieur) dont la taille des particules est 5 μm et un détecteur UV-Vis type diode à une longueur d'onde 270 nm. Les conditions d'analyse sont consignées dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Conditions d'analyse par HPLC.

| | |
|-----------------|----------------------------|
| Phase Mobile | 30% Acétonitrile / 70% Eau |
| Débit | 1 mL/min |
| Longueur d'onde | 270 nm |
| Volume injecté | 10 μL |
| Température | Ambiante |

I.14. Carbone organique totale (COT)

Différentes méthodes existent pour mesurer le COT. Cependant chaque méthode présente un objectif commun : oxyder le carbone organique pour le transformer en dioxyde de carbone et mesurer ce dernier généré. Les méthodes fréquentes d'oxydation incluent l'utilisation d'agents chimiques (tels que les persulfates), la combustion (généralement à l'aide d'un catalyseur), l'exposition à une radiation ionisante (par exemple la lumière ultraviolette), l'exposition à la chaleur ou une combinaison de ces méthodes.

Le COT-mètre utilisé est COT-L CSH/CSN (Shimatdzu). La combustion catalytique à 680 °C permet la combustion complète de l'échantillon par le chauffage à haute température dans un environnement riche en oxygène. Cela est facilité par l'emploi d'un tube à combustion rempli de catalyseur à base de platine. Comme le principe simple d'oxydation à travers le chauffage et la combustion, le prétraitement ou post traitement en utilisant des agents oxydants n'est pas nécessaire ce qui simplifie beaucoup le système. Le dioxyde de Carbone produit est ensuite détecté par un capteur Infra Rouge Non Dispersif NDIR.

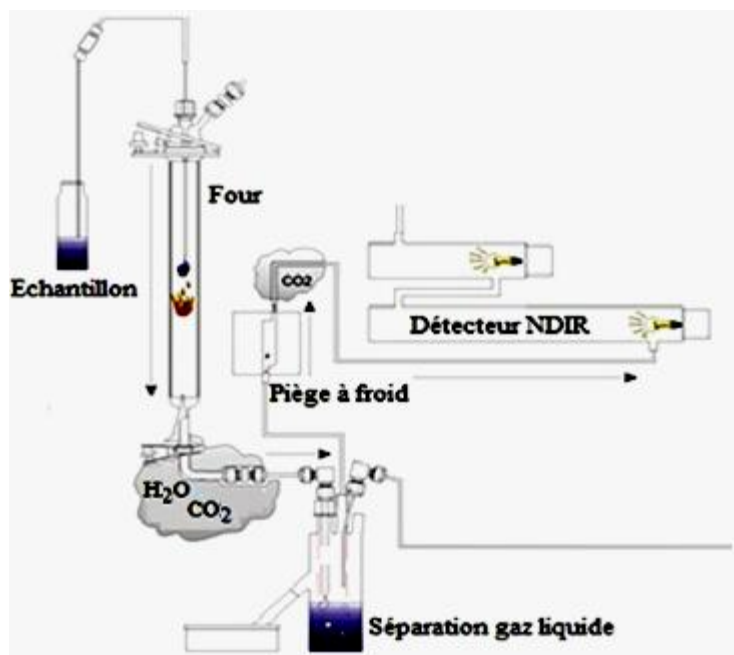


Figure II.13 : Schéma principe de fonctionnement du COT-mètre.

Le carbone total (CT) est la somme du carbone organique total (COT) et du carbone inorganique total (CIT). A noter que l'appareil ne considère pour l'CIT que les carbonates HCO_3^- et les bicarbonates H_2CO_3 , le CO_2 étant purgé de l'échantillon.

Pour mesurer le CT, l'échantillon à analyser est dilué avec de l'eau déminéralisée puis injecté sur un catalyseur de platine dans un four à $680\text{ }^\circ\text{C}$, où il est totalement oxydé, formant du CO_2 . Le gaz formé est refroidi, séché et transporté via un gaz vecteur (air) vers le capteur NDIR. Pour mesurer l'CIT, le carbone inorganique réagit avec de l'acide H_3PO_4 libérant du CO_2 ensuite mesuré de la même manière que pour le CT. Le COT se calcule par la formule :

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CIT} \quad (\text{II.8})$$

Une courbe d'étalonnage est effectuée avec une solution en carbone organique (phtalate de potassium) à $1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et une solution en carbone inorganique (carbone et bicarbonate de sodium) à $1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Les valeurs d'étalonnage (CT et CIT) sont vérifiées chaque jour de mesures.

I.15. Analyse de toxicité par luminescence de la bactérie *Vibrio Fischeri*

Le test de toxicité par luminescence la bactérie *Vibrio Fischeri* est largement utilisé pour mesurer la toxicité des échantillons d'eau et des substances chimiques. Cette bactérie est

bioluminescente, capable de produire la lumière. L'intensité de cette lumière est en fonction de la toxicité des composés existants dans le milieu.

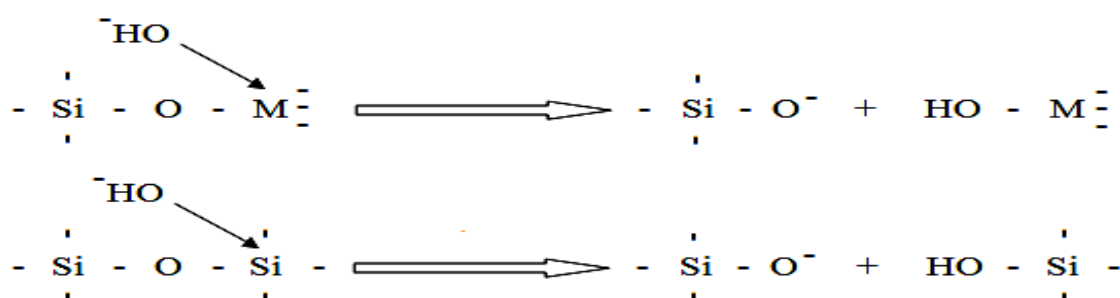
Les échantillons sont incubés à une température de 15 °C en contact avec les bactéries *Vibrio Fischeri* (NRRL B-11177) pendant 30 min. L'intensité de la luminescence après l'incubation est mesurée par l'appareil Microtox et comparée à l'intensité de la luminescence des bactéries pures. La méthode est rapide et pratiquement sensible à la présence de phénol. L'échantillon est considéré toxique si le pourcentage de l'inhibition est supérieur à 10% selon la norme ISO 11348-2 : 2007.

II. Méthodes de synthèse

II.1. Synthèse de zéolite par traitement alcalin de l'argile

La méthode la plus utile pour transformer une argile en zéolite est le traitement alcalin dont l'argile constitue la phase solide (source de silicium et d'aluminium) et une solution concentrée en OH^- (agent minéralisateur) dans laquelle l'eau est le solvant.

L'altération alcaline par les hydroxydes est souvent profonde, car aucune liaison chimique de l'argile ne peut résister à l'attaque de l'anion OH^- : le groupe hydroxyle réagit aisément avec les ions métalliques M^{n+} du cristal pour former des hydroxydes métalliques et avec la liaison Si-O-Si en donnant naissance à des silicates monomères. Aucune argile n'est stable dans un milieu contenant des hydroxydes forts. L'altération débute dans les sites peu résistants de la charpente, et peut se poursuivre jusqu'à la dissolution totale :



La transformation débute par la destruction de l'argile. La vitesse de cette réaction dépend de la concentration en ions OH^- , de la température et de la surface spécifique des cristaux. En milieu alcalin, le silicium est présent sous la forme de silicate SiO_4^{4-} et l'aluminium existe sous forme d'aluminates AlO_2^- ou $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Il est acquis que le complexe Al tétracoordonné prévaut en milieu alcalin et que le complexe hexacoordonné est plus stable en milieu acide.

Le passage de la phase aqueuse à la phase cristalline ne s'effectue pas avant qu'un certain nombre de conditions ne soient remplies, et les produits dissous s'accumulent par formation d'un gel. Le gel est un assemblage compliqué de tétraèdres $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ sans structure fixe et partiellement soluble. Maintenu à une température élevée, il se modifie constamment : certaines parties se dissolvent, d'autres s'organisent de manière différente. Des combinaisons plus stables sont formées et tendent à devenir prédominantes.

Le gel, en équilibre avec la phase aqueuse, libère les arrangements moléculaires les plus stables, qui sont capables de réagir entre eux et de former les premiers noyaux de cristallisation. Un tel noyau représente la plus faible taille possible du cristal stable. La formation des noyaux est déterminée par la probabilité de choc entre les molécules et l'extrême instabilité des assemblages. Passe ce stade, le noyau croît par déposition de molécules à sa surface.

En résumé, le processus de la cristallisation des zéolites est présenté de la manière décrite sur la figure suivante :

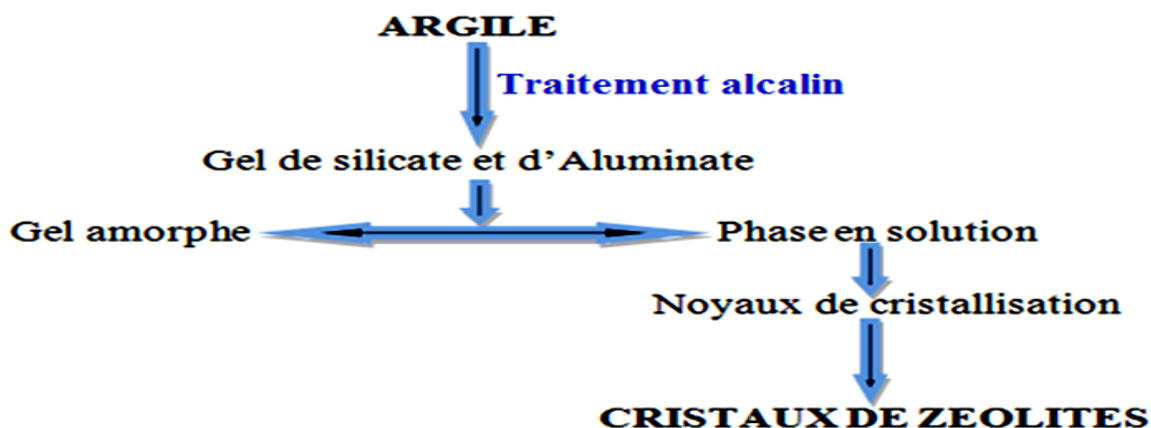


Figure II.14 : Etapes de transformation de l'argile en zéolite.

II.2. Méthode de synthèse par imprégnation

Dans cette méthode, le support solide est mis en contact avec une solution du précurseur (solution contenant la phase active). Si le volume de la solution du précurseur est égal au volume mouillable du support, volume de liquide qui permet de remplir l'ensemble de la porosité du support, on parle d'imprégnation à sec. Inversement, si le volume de la solution est plus grand que le volume mouillable, on parle d'imprégnation en phase liquide. Le solvant est ensuite éliminé par filtration et/ou centrifugation et/ou séchage.

Les catalyseurs supportés étudiés ont été préparés par imprégnation en considérant l'argile brute et zéolitisée comme supports et le cuivre et le cobalt comme phases actives à imprégner.

II.3. Méthode de synthèse par voie sol-gel

Le sol-gel est une méthode à basse température en solution liquide pour la synthèse des matériaux inorganiques ou à la fois organiques et inorganiques. Le procédé est basé sur l'hydrolyse et la condensation d'espèces organométalliques. La réactivité des solutions à température ambiante permet, entre bien l'assemblage moléculaire d'objets hybrides organiques et minéraux, ou encore de revêtir des supports à faible tenue thermique tel que les supports textiles à base de fibres naturelles et/ou synthétiques.

Généralement, il existe deux procédés de synthèse sol-gel : voie inorganique ou colloïdale obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, oxychlorures, nitrates,) en solution aqueuse et voie métallo-organique ou polymérique obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques.

Dans notre étude, le procédé sol-gel a été appliqué pour préparer des photocatalyseurs de TiO_2 en utilisant le tétrabutoxyde de titane (IV) comme précurseur, l'éthanol comme solvant et l'eau comme agent hydrolysant.

II.4. Méthode de synthèse par photodéposition

La méthode de photodéposition consiste à déposer sélectivement un métal après avoir réduit par des électrons générés suite à une illumination par une source de la lumière de la surface du semiconducteur avec une énergie supérieure à son énergie de gap.

Cette méthode a été utilisée pour déposer l'argent sur les photocatalyseurs élaborés en utilisant une lampe à mercure de puissance 400 W comme source lumineuse, nitrate d'argent comme précurseur et isopropanol comme agent sacrificiel.

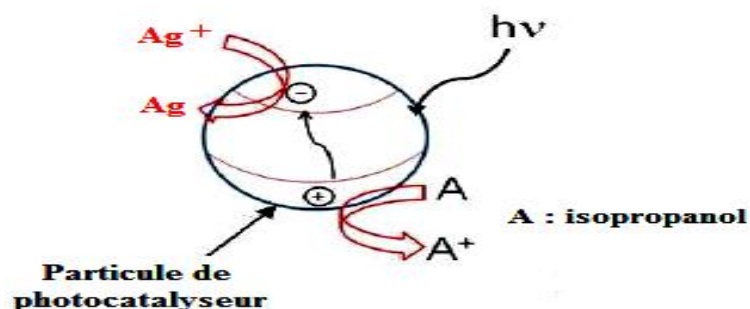


Figure II.15 : Schéma explicatif du phénomène de photodéposition étudiée.

Chapitre III :

Adsorption du phénol sur la pyrophyllite

I. Préparations des matériaux adsorbants

I.1. L'argile brute

L'argile étudiée est une argile naturelle locale (Tata, Sud du Maroc) qui n'avait jamais fait l'objet d'une étude structurale et minéralogique permettant la connaissance de sa nature. Cette argile a été lavée et purifiée par décantation dans l'eau suivie d'une centrifugation à 3000 tours par minute pendant 10 min. Ensuite, le surnageant qui constitue les deux tiers du volume conduit à des particules argileuses de diamètre inférieur à 2 μm [134], est isolé par siphonage et séché à 105 °C pendant 24 h à l'étuve puis broyé. L'argile obtenue sera désignée par la suite par PB.

I.2. L'argile traitée par l'acide HCl

L'argile précédente a été traitée par HCl 0,5 M à froid sous agitation magnétique jusqu'à la disparition de l'effervescence indiquant l'élimination des carbonates [135]. On obtient alors une argile traitée notée PT après séchage pendant 24 h à 105 °C et broyage.

II. Caractérisation des adsorbants

II.1. Analyse par diffraction des rayons X

Les spectres DRX du PB et PT montrent des mêmes pics caractéristiques (figure III.1) de la pyrophyllite-2M ($\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$) associée au quartz (SiO_2).

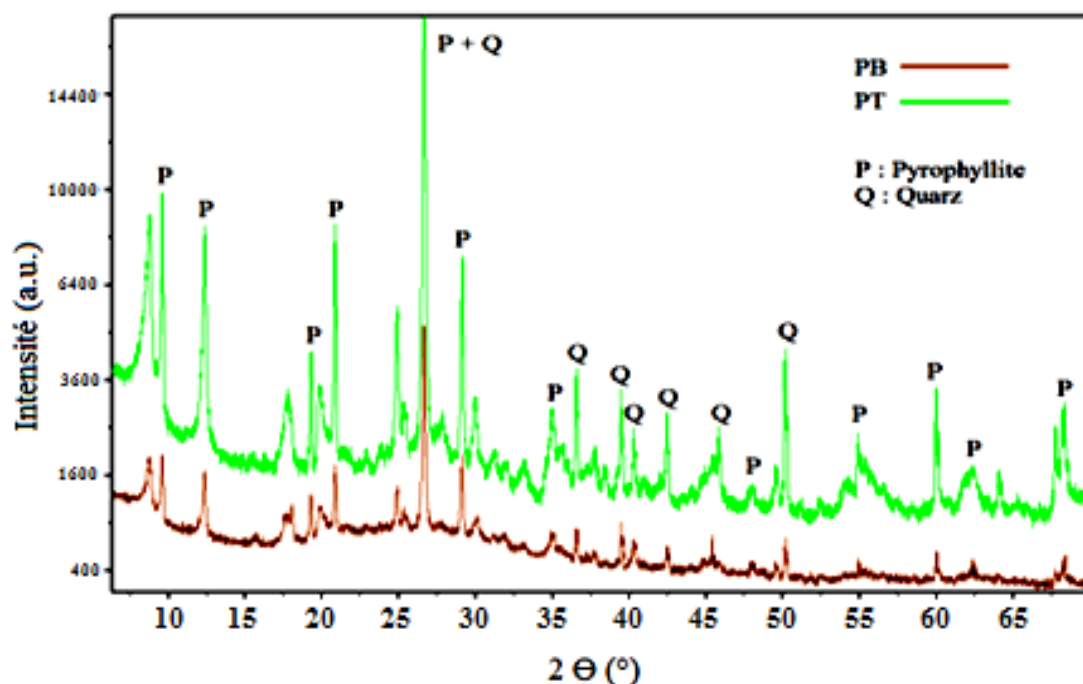


Figure III.1 : Spectres DRX du PB et PT.

II.2. Analyse par microscopie électronique à transmission

Les images MET (figure III.2 et III.3) montrent que les adsorbants étudiés sont des matériaux lamellaires confirmant la forme feuilletée TOT de la pyrophyllite où chaque feuillet est constitué d'une couche octaédrique (O) empoisonnée entre deux couches tétraédriques (T).

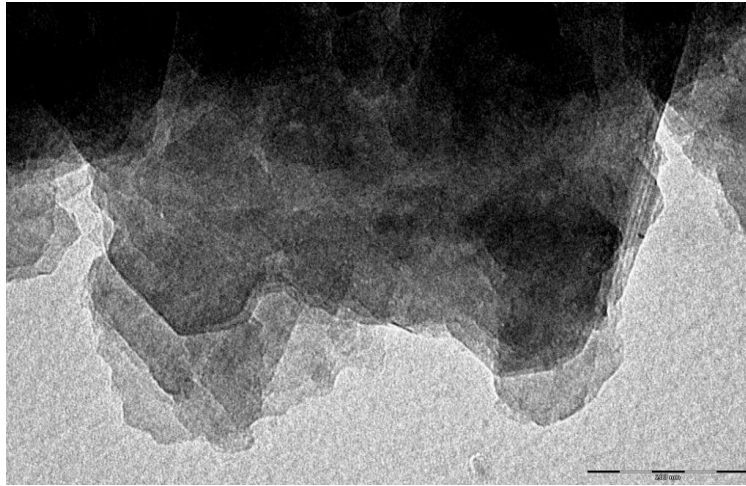


Figure III.2 : Image MET du PB.

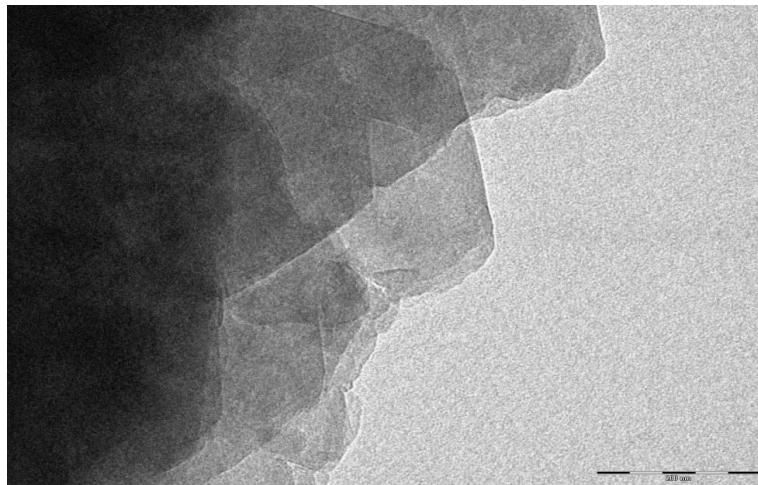


Figure III.3 : Image MET du PT.

II.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'examen de spectres IRTF (figure III.4) des matériaux PB et PT montre l'existence de plusieurs bandes caractéristiques. La position de ces bandes ainsi que l'attribution de chaque mode de vibration observé sont regroupés dans le tableau III.1. On note que tous les bandes caractéristiques dans le spectre correspondant à PB sont les mêmes détectées dans le spectre de PT sauf la bande caractéristique aux carbonates ce qui explique la performance de traitement acide.

Tableau III.1 : Les bandes infrarouges et leurs attributions.

| Position (cm ⁻¹) | Attribution | Référence |
|------------------------------|---|------------|
| 3674, 854 | Vibration d'élongation du groupement OH de la liaison Al-OH | [136-139] |
| 3446 | Vibration d'élongation du groupement OH de l'eau à la surface | [139] |
| 1639 | Vibration de déformation du groupement OH de l'eau adsorbée | [140] |
| 1428 | Bande caractéristique des carbonates | [141] |
| 980 | Vibration d'élongation de la liaison Si-OH | [136, 137] |
| 797, 779 et 693 | Bandes caractéristiques du quartz | [140] |
| 518 | Vibration de déformation de la liaison Si-O-Al | [136, 137] |
| 440, 854 | Vibration de déformation de la liaison Si-O | [136, 137] |

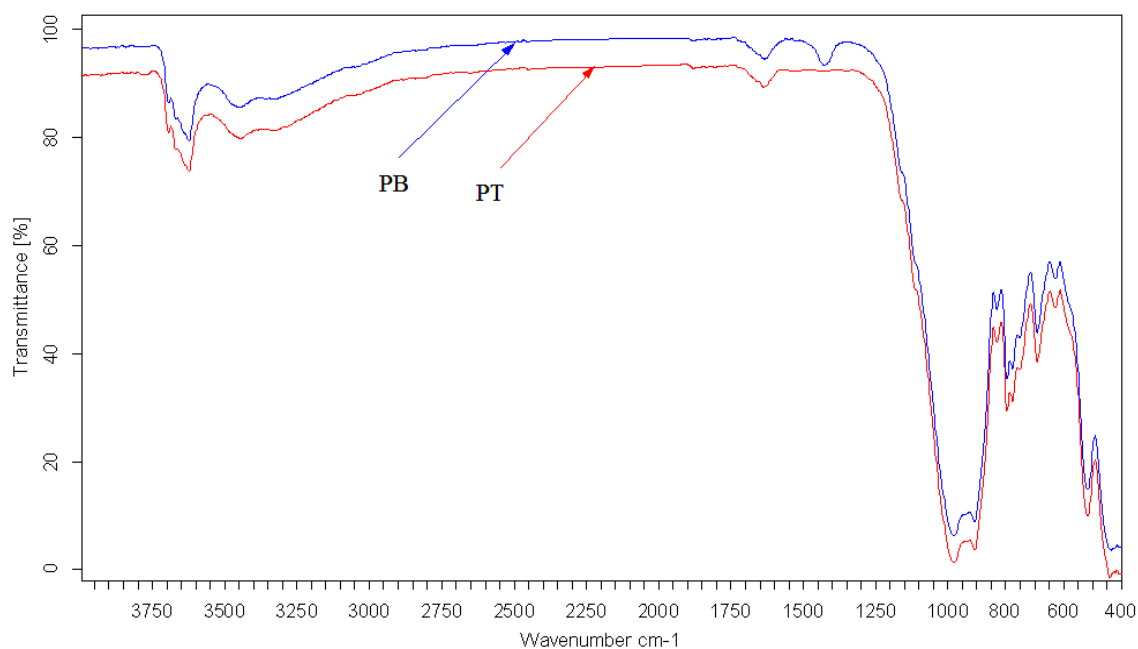


Figure III.4 : Spectres IRT du PB et PT.

II.4. Analyse chimique élémentaire par spectrométrie de fluorescence X

Les résultats sont résumés dans le tableau III.2. On remarque que les deux matériaux contiennent en majeure partie la silice (SiO₂) et l'alumine (Al₂O₃). L'élimination des carbonates par traitement acide est justifiée par la diminution de la perte au feu et de la teneur en carbone de 7,26% au 0,17% et de 1,98% au 0,03% respectivement.

Tableau III.2 : Analyses chimiques par la fluorescence X du PB et PT.

| Composé | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | SO ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | MgO | TiO ₂ | P ₂ O ₅ | CaO | P.A.F | SiO ₂ / Al ₂ O ₃ |
|---------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|------------------|-------------------|------|------------------|-------------------------------|-------|-------|---|
| PB | 57,9 | 25,5 | 2,71 | 1,61 | 1,6 | 1,53 | 0,83 | 0,64 | 0,12 | 0,12 | 7,26 | 2,27 |
| PT | 58,75 | 26,31 | 3,44 | 2,53 | 1,65 | 2,29 | 1,6 | 1,41 | 0,79 | 0,84 | 0,17 | 2,23 |
| Elément | O | Si | Al | Fe | S | K | Na | Mg | Ti | Ca | C | Cl |
| PB | 51,3 | 27,1 | 13,5 | 1,89 | 0,64 | 1,33 | 1,13 | 0,5 | 0,38 | 0,087 | 1,98 | 0,08 |
| PT | 51,47 | 27,28 | 13,69 | 2,07 | 0,81 | 1,51 | 1,31 | 0,68 | 0,56 | 0,26 | 0,03 | 0,09 |

II.5. Mesure de la surface spécifique par la méthode de BET

Les propriétés texturales déduites à partir de l'étude d'adsorption-désorption d'azote sont résumées dans le tableau III.3. Il convient de signaler que les attaques acides permettent d'augmenter la surface spécifique des argiles. Ainsi, on remarque que le traitement par HCl a un effet positif sur la surface spécifique de PB où cette dernière a été augmentée de 6,54 m².g⁻¹ à 9,14 m².g⁻¹. Même résultat a été prouvé par Gastuche et al. [142], la surface spécifique de métakaolin augmente de 16 m².g⁻¹ à 150 m².g⁻¹ lors d'un traitement acide par HCl 2 N.

Tableau III.3 : Surface spécifique et propriétés poreuses du PB et PT.

| Matériau | Surface spécifique (m ² .g ⁻¹) | | | Pores | |
|----------|---|----------|------------|--|---------------------|
| | BET | Langmuir | Micropores | Volume (cm ³ .g ⁻¹) | Diamètre moyen (nm) |
| PB | 6,58 | 9,02 | 1,57 | 0,034 | 19,05 |
| PT | 9,14 | 12,40 | 1,79 | 0,047 | 20,68 |

Les isothermes BET représentés sur les figures III.5 et III.6 révèlent une boucle d'hystérésis entre la courbe d'adsorption et la courbe de désorption, ce qui signifie que les deux adsorbants contiennent des mésopores selon la classification de IUPAC [143-145].

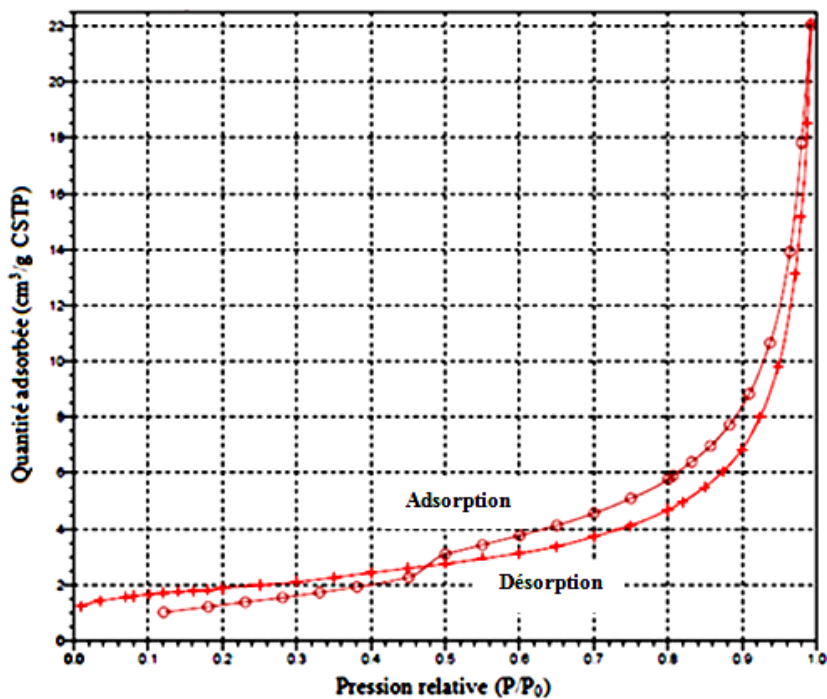


Figure III.5 : Isotherme BET du PB.

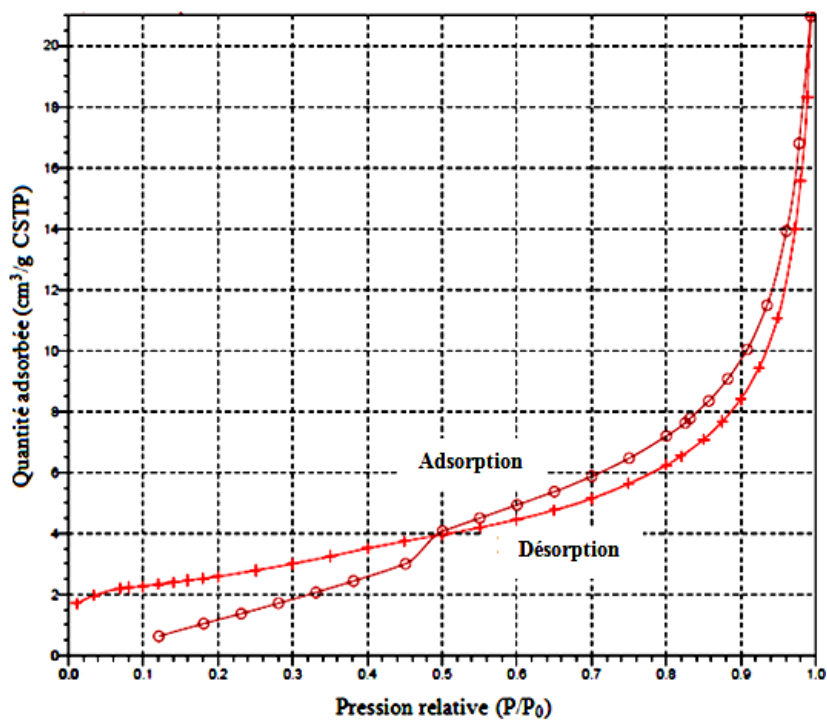


Figure III.6 : Isotherme BET du PT.

III. Etude de l'adsorption du phénol par PB et PT

III.1. Protocole expérimentale d'adsorption

Les expériences d'adsorption ont été effectuées en system batch dans un réacteur bécher (PYREX) de capacité 400 mL sous agitation magnétique en utilisant un volume de 250 mL de la solution phénolique. Les prélèvements de 4 mL sont effectués à l'aide des seringues munies d'un filtre millipore (0,45 μm) et la concentration résiduelle de chaque prélèvement après filtration est analysée par un spectrophotomètre UV visible (JASCO V-530) à une longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 270 \text{ nm}$. La capacité d'adsorption Q_{ads} (mg.g^{-1}) s'exprime par la formule suivante :

$$Q_{\text{ads}} = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (\text{III.1})$$

V : le volume de la solution (mL) ; m : la masse d'adsorbant (g) ; C_0 : la concentration initiale du phénol (mg.L^{-1}) ; C_e : la concentration du phénol à l'équilibre (mg.L^{-1}).

L'effet des paramètres physicochimiques sur l'adsorption du phénol a été étudié en fixant la concentration initiale du phénol à 40 mg.L^{-1} : l'effet de la température entre $20 \text{ }^\circ\text{C}$ et $60 \text{ }^\circ\text{C}$, l'effet de la vitesse d'agitation entre 200 tr.min^{-1} et 900 tr.min^{-1} , l'effet du pH entre 2 et 12 en utilisant HCl et NaOH pour l'ajustement, l'effet de la masse d'adsorbant entre $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ et 3 g.L^{-1} . L'effet de la concentration initiale dans l'intervalle $10\text{-}40 \text{ mg.L}^{-1}$ avec même masse optimale d'adsorbant.

La régénération des différents adsorbants a été effectuée après traitement thermique à 500°C pendant 6 h dans le four (flux de $10 \text{ }^\circ/\text{min}$) après adsorption à une concentration initiale de 40 mg.L^{-1} du phénol aux conditions ambiantes en utilisant une masse de 2 g.L^{-1} d'adsorbant. Après traitement thermique, les adsorbants régénérés subissent une réadsorption du phénol dans les mêmes conditions pour quatre cycles.

III .2. Influence des paramètres physicochimiques sur l'adsorption

III.2.1. Influence de la masse d'adsorbant

L'influence de la masse du PB et PT sur la quantité du phénol adsorbée à l'équilibre Q_e a été étudiée et représentée dans la figure III.7. On constate que la capacité d'adsorption diminue en fonction de la dose d'adsorbant dans l'intervalle $0,5 - 2 \text{ g.L}^{-1}$. Au delà de 2 g.L^{-1} aucun changement significatif n'a été observé, ce qui confirme que la dose optimale du PB et

PT à une concentration de 40 mg.L^{-1} du phénol est 2 g.L^{-1} . Cette masse a été utilisée dans les expériences ci-après.

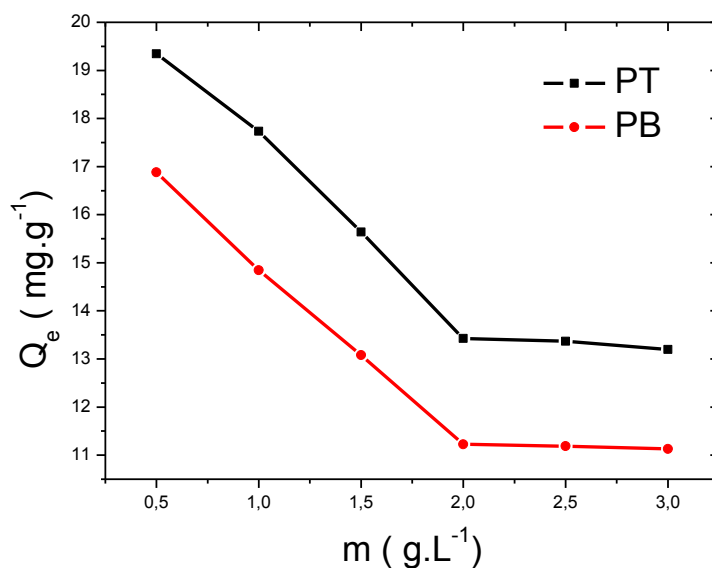


Figure III.7 : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la masse d'adsorbant.

III.2.2. Influence de la concentration initiale

On constate d'après la figure III.8 que la capacité d'adsorption du phénol par les deux adsorbants PB et PT augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du phénol. L'augmentation de la concentration provoque l'élévation de la force d'entraînement du gradient de concentration, donc l'augmentation de la diffusion moléculaire du phénol en solution dans la surface de l'adsorbant [146]. On peut aussi déduire le temps de contact qui correspond à l'équilibre d'adsorption à l'interface adsorbant/adsorbant où le support est saturé par le soluté. Les courbes indiquent que la concentration initiale n'a aucun effet sur le temps de contact quelque soit le type d'adsorbant ; les deux adsorbants ont un temps de contact d'environ 20 à 25 min. Le taux d'abattement est de 56% pour PB (capacité d'adsorption de $11,226 \text{ mg.g}^{-1}$) et 67% (capacité d'adsorption de $13,427 \text{ mg.g}^{-1}$) pour PT.

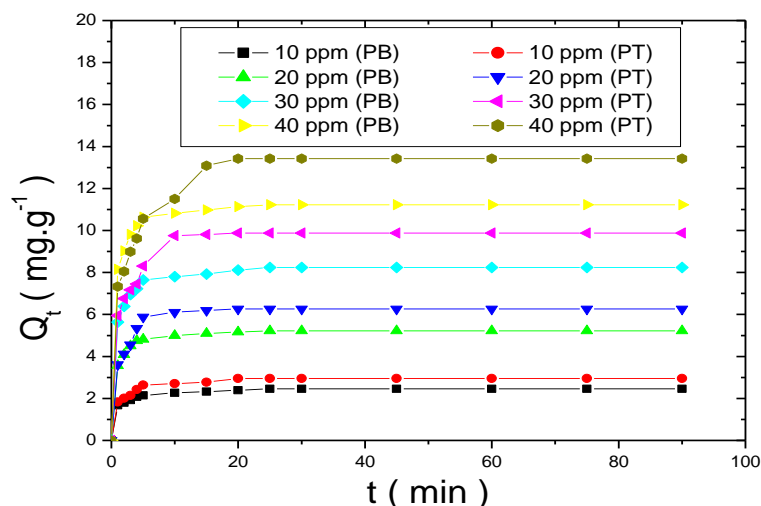


Figure III.8 : Capacité d'adsorption en fonction du temps de contact à différentes concentrations.

III.2.3. Influence du pH

La figure III.9 montre l'effet du pH sur l'adsorption du phénol. On constate que la capacité d'adsorption est maximum à pH = 2 ; à l'état acide, la charge positive est dominante sur la surface de l'adsorbant et ainsi une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et les charges négatives des phénolates formées (réaction III.2) ce qui favorise l'adsorption.



Par contre à l'état basique, la charge dominante de la surface de l'adsorbant est négative ce qui diminue l'adsorption des phénolates portant la même charge.

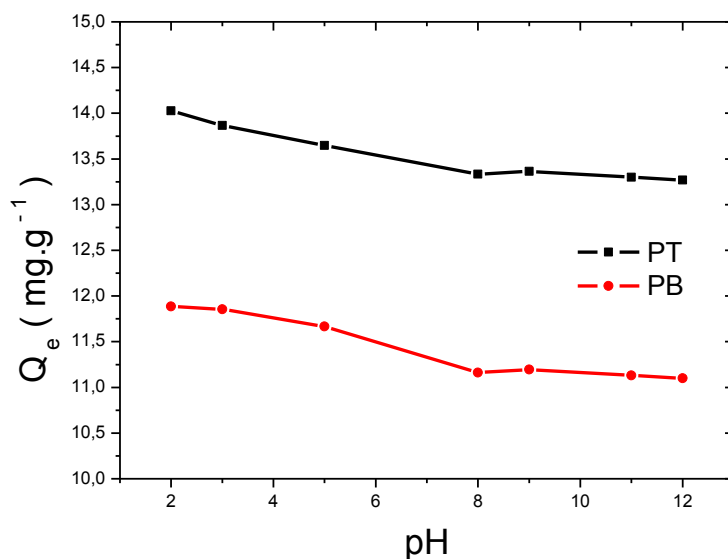


Figure III.9 : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction du pH.

III.2.4. Influence de la température

La figure III.10 montre que l'augmentation de température entre 20 °C à 50 °C traduit une augmentation de la capacité d'adsorption, puis sa diminution au-delà de 50 °C. La température supérieure à 50 °C a pour incidence de déstabiliser les forces d'adsorption mises en jeu, alors 50 °C constitue la valeur optimale pour favoriser l'adsorption du phénol.

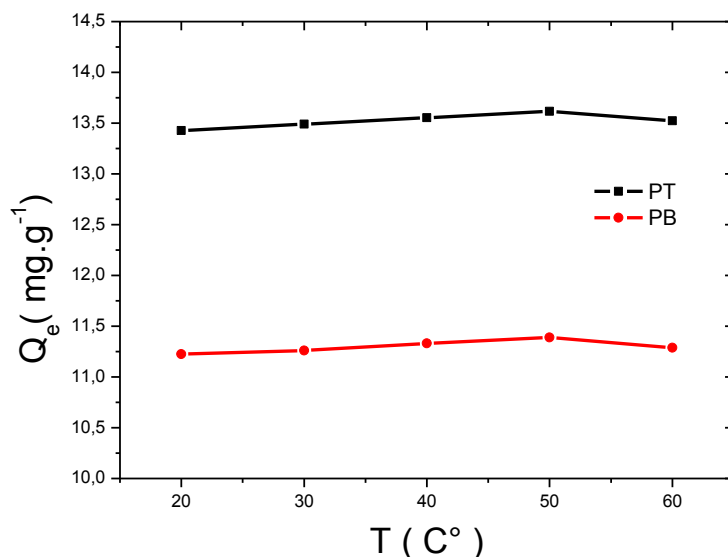


Figure III.10 : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la température.

III.2.5. Influence de la vitesse d'agitation

Les résultats représentés sur la figure III.11 montrent que l'augmentation de la vitesse d'agitation jusqu'à 700 tr.min^{-1} fait augmenter la capacité d'adsorption du phénol pour les deux adsorbants. Au-delà de 700 tr.min^{-1} , la capacité d'adsorption diminue, nous considérons donc 700 tr.min^{-1} comme une vitesse d'agitation optimale suffisante pour favoriser le contact entre les particules de l'argile et les molécules de phénol sans briser les forces d'adsorption.

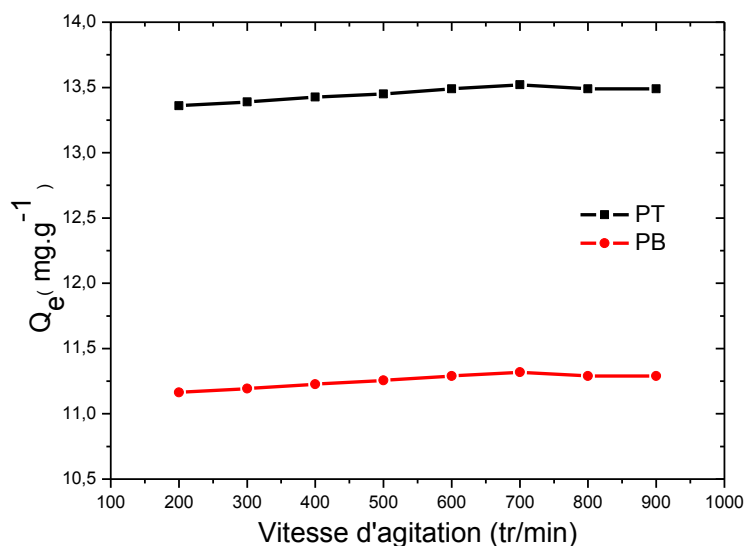


Figure III.11 : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la vitesse d'agitation.

III.2.6. Evolution de l'adsorption du phénol aux conditions optimales

L'objectif de cette partie est de déterminer le taux d'adsorption du phénol aux conditions optimales des paramètres physicochimiques à une concentration du phénol de 40 mg.L^{-1} et à une durée de contact de 90 min : Masse d'adsorbant = 2 g.L^{-1} , Vitesse d'agitation = 700 tr.min^{-1} , $\text{pH} = 2$ et $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$. L'évolution du rendement en fonction du temps est illustrée dans la figure III.12. On constate que l'adsorption est rapide dans les premiers 5 min. L'équilibre est atteint dans 20 min de contact pour les deux adsorbants et les rendements d'élimination correspondants à ce point sont : 58% (capacité d'adsorption de $11,604 \text{ mg.g}^{-1}$) et 71% (capacité d'adsorption de $14,214 \text{ mg.g}^{-1}$) pour PB et PT respectivement.

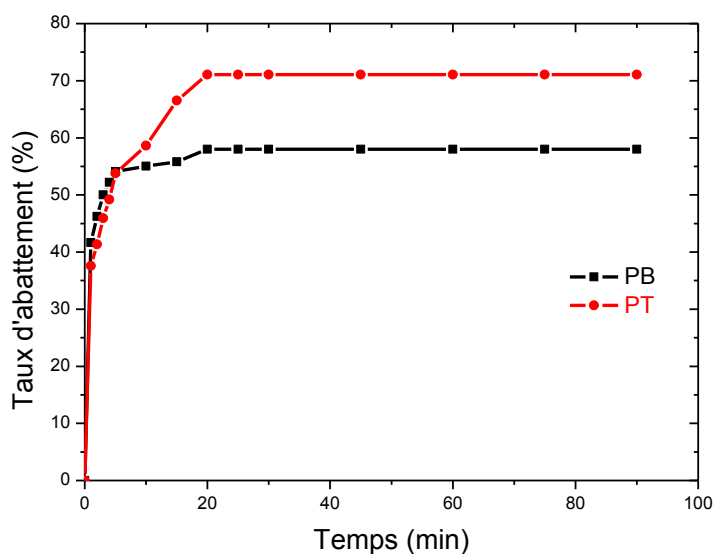


Figure III.12 : Evolution du rendement en fonction du temps aux conditions optimales.

III.2.7. Régénération des adsorbants

Les argiles peuvent être régénérées après adsorption de la matière organique par désorption thermique où une fraction du carbone est éliminée à chaque cycle de régénération [141]. Pour une concentration initiale de 40 mg.L^{-1} , des nouvelles capacités d'adsorption ont été obtenues qui sont relativement moins importantes à celles obtenues avant régénération (tableau III.4).

Tableau III.4 : Régénération des adsorbants PB et PT après calcination à 500°C .

| Adsorbant | Capacité d'adsorption (mg.g^{-1}) | | | | |
|-----------|--|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | Avant régénération | Après régénération | | | |
| | | 1 ^{er} cycle | 2 ^{ème} cycle | 3 ^{ème} cycle | 4 ^{ème} cycle |
| PB | 11,226 | 11,198 | 11,165 | 11,121 | 11,089 |
| PT | 13,427 | 13,395 | 13,371 | 13,337 | 13,301 |

III .3. Étude cinétique de l'adsorption

Cette étude a pour objectif de déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption. Les modèles les plus choisis sont le modèle de pseudo-premier ordre et le modèle de pseudo-deuxième ordre.

Le modèle de pseudo-premier ordre est plus compatible avec des faibles concentrations de soluté. Ce modèle est représenté par la relation suivante :

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln (Q_e) - K_1 t \quad (\text{III.3})$$

avec Q_t est la capacité d'adsorption (mg.g^{-1}) au temps t et K_1 est la constante de vitesse d'adsorption du modèle pseudo-premier ordre (min^{-1}).

Si l'équation précédente est vérifiée, en traçant $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction de t (figure III.13), nous devons obtenir une droite de pente $-K_1$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(Q_e)$. Les paramètres du modèle pseudo-premier ordre et les coefficients de corrélation sont résumés dans le tableau III.5.

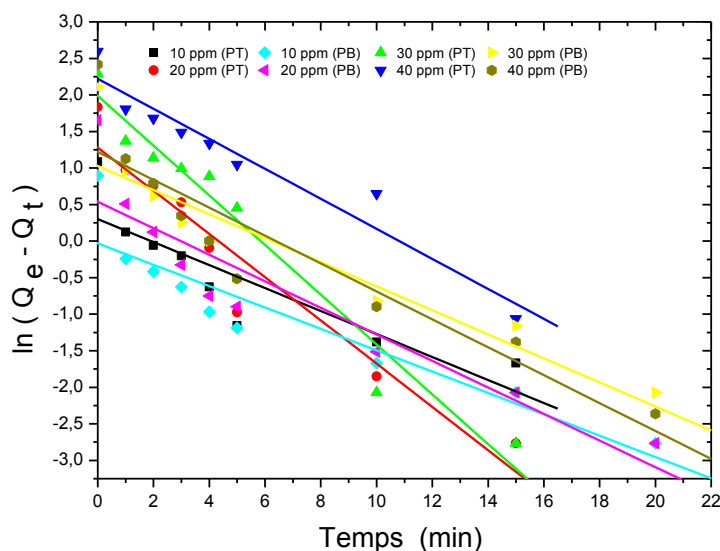


Figure III.13 : Cinétiques de pseudo premier ordre.

Le modèle de pseudo-deuxième ordre peut être représenté sous la forme suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (\text{III.4})$$

avec K_2 est la vitesse d'adsorption du modèle de pseudo-deuxième ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$). Le tracé de t/Q_t en fonction de t (figure III.14) est une droite de pente $1/Q_e$ et d'ordonnée à l'origine égale à $1/(K_2 Q_e^2)$. Les paramètres du modèle pseudo-deuxième ordre et les coefficients de corrélation sont résumés dans le tableau III.5.

Les coefficients de corrélation calculés sont plus près de l'unité pour le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre que pour le modèle de pseudo-premier ordre. Les capacités d'adsorption théoriques sont plus proches à celles obtenues expérimentalement dans le cas de modèle de pseudo-deuxième ordre. Cela indique que les résultats expérimentaux de l'adsorption du phénol sur les deux adsorbants sont bien décrits par ce modèle.

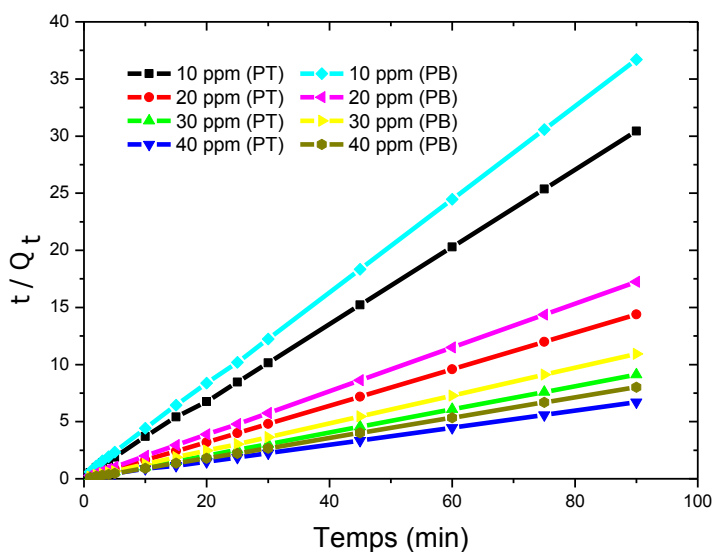


Figure III.14 : Cinétiques de pseudo deuxième ordre.

Tableau III.5 : Paramètres caractéristiques des cinétiques de premier et de deuxième ordre.

| C ₀ (mg.L ⁻¹) | Q _{e,exp} (mg.g ⁻¹) | | Cinétique de 1 ^{er} ordre | | | | | | Cinétique de 2 ^{ème} ordre | | | | | |
|---|---|-------|---|------|----------------|------|--|--------|---|------|------------------------------|------|----------------|--------|
| | | | Q _{e,cal} (mg.g ⁻¹) | | K ₁ | | R ² (min ⁻¹) | | Q _{e,cal} (mg.g ⁻¹) | | K ₂ (g/mg.min) | | R ² | |
| | | | PB | PT | PB | PT | PB | PT | PB | PT | PB | PT | PB | PT |
| 10 | 2,45 | 2,96 | 0,74 | 1,02 | 0,13 | 0,13 | 0,9670 | 0,8352 | 3,02 | 3,02 | 0,58 | 0,4 | 0,9991 | 0,9977 |
| 20 | 5,22 | 6,26 | 1,24 | 3,6 | 0,16 | 0,3 | 0,9379 | 0,9319 | 5,29 | 6,46 | 0,43 | 0,22 | 0,9997 | 0,9984 |
| 30 | 8,24 | 9,87 | 2,03 | 7,29 | 0,14 | 0,34 | 0,9207 | 0,9608 | 8,34 | 10,3 | 0,24 | 0,11 | 0,9996 | 0,9976 |
| 40 | 11,23 | 13,43 | 2,38 | 9,21 | 0,16 | 0,21 | 0,9304 | 0,9365 | 11,4 | 14 | 0,23 | 0,06 | 0,9998 | 0,9950 |

III .4. Etude thermodynamique de l'adsorption

L'adsorption peut avoir pour conséquence de diminuer ou augmenter l'énergie de surface du matériau. Les paramètres qui peuvent décrire la thermodynamique d'adsorption sont l'enthalpie standard (ΔH°), l'entropie standard (ΔS°) et l'énergie standard libre (ΔG°) due au transfert du soluté vers l'interface solide-liquide. Les valeurs de ΔH° et ΔS° ont été calculés en utilisant l'équation suivante :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{III.5})$$

R : constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ; T : température absolue de solution (k) ; K_d : coefficient de distribution égale à Q_e/C_e .

Le tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (figure III.15) nous permet de déduire les valeurs de ΔH° et de ΔS° (tableau III.6). La valeur de ΔG° peut être calculée comme suit :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (\text{III.6})$$

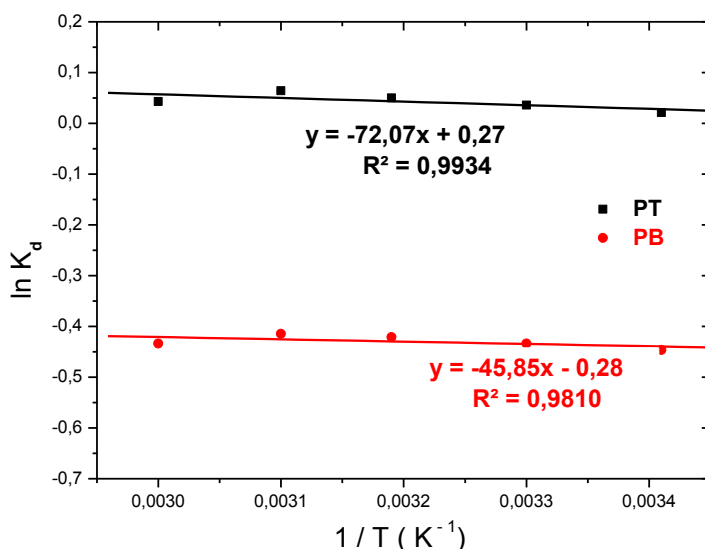


Figure III.15 : Tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$.

Tableau III.6: Paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du phénol.

| Adsorbant | ΔH° (J.mol ⁻¹) | ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹) | ΔG° (J.mol ⁻¹) | | | | |
|-----------|---|--|---|---------|---------|---------|---------|
| | | | 20 °C | 30 °C | 40 °C | 50 °C | 60 °C |
| PB | 381,20 | -2,33 | 1083,11 | 1093,31 | 1103,51 | 1113,71 | 1123,91 |
| PT | 599,19 | 2,24 | -52,47 | -90,17 | -127,87 | -165,57 | -203,27 |

Les valeurs positives de ΔH° confirment que l'adsorption des molécules du phénol aux sites de chaque adsorbant PB et PT est de nature endothermique et il s'agit d'une physisorption ($\Delta H^\circ < 40$ KJ).

Dans le cas du système PB/phénol, ΔG° est positive et augmente avec la température ce qui indique que l'adsorption n'est pas spontanée et il y'a une redistribution de l'énergie entre l'adsorbant et l'adsorbat, ce qui rend l'adsorption difficile et défavorable lorsque la température devient grande [147, 148]. Dans le cas du système PT/phénol, les valeurs négatives de ΔG° indiquent que la réaction est spontanée et favorable.

Par ailleurs, l'examen des valeurs de ΔS° montre que l'adsorption se fait avec l'augmentation de l'ordre à l'interface PB-solution ($\Delta S^\circ < 0$) et avec augmentation de désordre à l'interface PT-solution ($\Delta S^\circ > 0$) [149].

III .5. Modélisation de l'adsorption

Parmi les modèles les plus utilisés pour la modélisation de l'adsorption des effluents organiques en milieu aqueux sont le modèle de Langmuir qui indique l'adsorption chimique en monocouche et le modèle de Freundlich qui indique l'adsorption physique en multicouche.

La formule mathématique linéaire de Langmuir [150] est représentée comme suit :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} K_L C_e} + \frac{1}{Q_{\max}} \quad (\text{III.7})$$

où K_L est le coefficient de Langmuir caractéristique du couple adsorbat-adsorbant et Q_{\max} est la capacité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche. Cette équation de droite présente une pente égale à $1/(Q_{\max} K_L)$ et une ordonnée à l'origine égale à $1/Q_{\max}$. Ce modèle de Langmuir a été appliqué aux résultats expérimentaux de l'adsorption du phénol sur PB et PT par le tracé de $1/Q_e$ en fonction de $1/C_e$ (figure III.16).

La favorabilité de l'isotherme de Langmuir pour une concentration initiale C_0 est vérifiée par le paramètre de Hall (R_L) qui se présente sous la forme suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{III.8})$$

Pour $0 < R_L < 1$ l'isotherme est favorable et pour $R_L > 1$ l'isotherme est défavorable. Les paramètres K_L , Q_{\max} , R_L et les coefficients de corrélation R^2 sont consignés dans le tableau III.7. Les coefficients de corrélation sont élevés montrant une bonne linéarité pour les deux adsorbants et les capacités maximales d'adsorption Q_{\max} qui sont très proches à celles calculées expérimentalement et ainsi les valeurs de R_L montrent la validité du modèle de Langmuir.

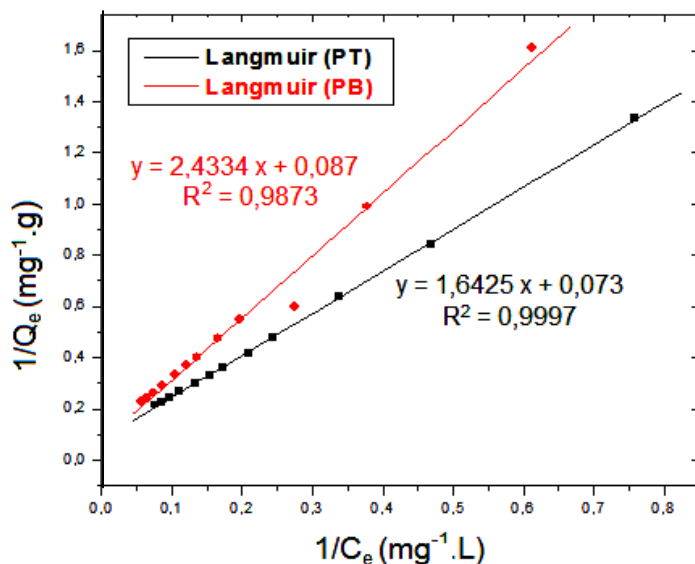


Figure III.16 : Modélisation par équation de Langmuir.

Tableau III.7 : Paramètres du modèle de Langmuir et de Freundlich.

| | Langmuir | | | | | | | | Freundlich | | |
|-----------|------------------------------|------------------------------|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------|------------|--------|-------|
| | Q_{exp} ($mg.g^{-1}$) | Q_{max} ($mg.g^{-1}$) | K_L | R_L | | | | R^2 | K_F | n_F | R^2 |
| | | | | 10 $mg.l^{-1}$ | 20 $mg.l^{-1}$ | 30 $mg.l^{-1}$ | 40 $mg.l^{-1}$ | | | | |
| PB | 11,23 | 11,49 | 0,0358 | 0,736 | 0,064 | 0,344 | 0,068 | 0,9873 | 0,3949 | 0,8635 | 0,993 |
| PT | 13,43 | 13,7 | 0,0444 | 0,693 | 0,067 | 0,331 | 0,07 | 0,9997 | 0,5572 | 0,8206 | 0,998 |

L'équation linéaire de Freundlich [151] est donnée sous la forme suivante :

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (III.9)$$

avec K_F et n_F sont des coefficients caractéristiques du couple adsorbat-adsorbant. Ces paramètres (tableau III.7) de Freundlich sont déterminés en traçant $\log Q_e = f(\log C_e)$ à partir des points expérimentaux de l'isotherme d'adsorption (Q_e et C_e). Les droites obtenues (figure III.17) présentent des pentes égales à n_F^{-1} et une ordonnée à l'origine égale à $\ln K_F$. Il est généralement affirmé que pour les valeurs de $n_F < 1$, l'adsorption est faible. Si les valeurs de n_F appartiennent à l'intervalle 1 à 2, l'adsorption est modérément difficile. Les valeurs de paramètre n_F et les coefficients de corrélation R^2 obtenus montrent que l'adsorption n'est pas descriptive selon Freundlich.

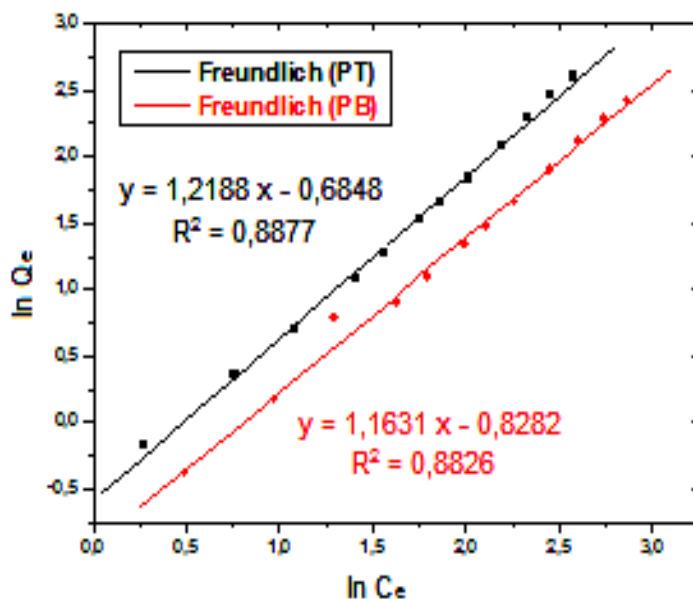


Figure III.17 : Modélisation par équation de Freundlich.

Conclusion

L'adsorption du phénol sur la pyrophyllite ($S_{\text{BET}} = 6,58 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) a été étudiée en system batch en milieu aqueux. D'après les résultats expérimentaux, l'adsorption du phénol sur les adsorbants, pyrophyllite brute et traitée, est rapide et dépend des paramètres physicochimiques mis en jeu (masse d'adsorbant, pH, température, vitesse d'agitation et concentration en soluté). Le traitement de la pyrophyllite par l'acide HCl a montré un effet positif sur sa surface spécifique et sa capacité d'adsorption du phénol.

L'étude thermodynamique et cinétique indiquent que l'adsorption du phénol sur les adsorbants étudiés est endothermique et descriptive selon une cinétique de deuxième ordre et un modèle de Langmuir.

Le traitement thermique des adsorbants indique que les deux argiles sont relativement stables pour quatre tests d'adsorption.

Chapitre IV :

OVHC du phénol par H₂O₂ en présence des catalyseurs (Cu et Co) supportés sur la pyrophyllite

I. Traitement alcalin de la pyrophyllite

I.1. Protocole expérimentale

Le traitement alcalin est la méthode la plus utilisée pour la synthèse des zéolites synthétiques à partir des aluminosilicates naturels. Son principe consiste à faire chauffer un système réactionnel binaire appelé hydrogel comportant une phase solide et une phase liquide. Cet hydrogel comprend systématiquement un solvant, une ou plusieurs sources d'éléments réactives, des oxydes ou hydroxydes amorphes nécessaires à l'édification de la charpente zéolitique, et un agent minéralisateur.

Dans notre cas, la phase solide est la pyrophyllite décarbonatée PT comme source des oxydes (l'alumine et la silice), le solvant est l'eau et l'agent minéralisateur est la base NaOH concentrée.

La réaction de synthèse a été effectuée par chauffage à reflux de 20 g de PT dispersé dans une solution de 100 mL de NaOH (4 M) sous agitation magnétique et pendant 9 h à une température de 120 °C. Après l'étape de traitement alcalin, le gel obtenu a subi une période de Maturation pendant 16 h (cristallisation). Ensuite, une série de lavages à l'eau a été effectuée jusqu'à pH stable. Finalement, le solide récupéré après filtration est séché à l'étuve (100 °C, 24 h) puis broyé et tamisé ($\Phi < 63 \mu\text{m}$). Le produit final est noté PZ.

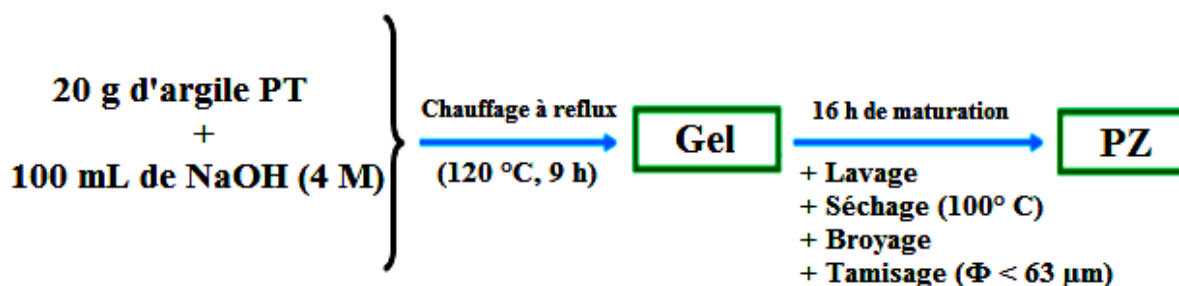


Figure IV.1 : Schéma des étapes de préparation du PZ.

I.2. Caractérisation

I.2.1. Analyse chimique élémentaire par spectrométrie de fluorescence X

Le tableau ci-dessous résume les compositions chimiques élémentaires du produit synthétisé PZ :

Tableau IV.1 : Analyses chimiques du PZ.

| Composé | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | SO ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | MgO | TiO ₂ | P ₂ O ₅ | CaO | |
|--------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|------------------|-------------------|------|------------------|-------------------------------|------|------|
| Pourcentage massique (%) | 55,40 | 25,40 | 2,76 | 0,40 | 1,24 | 6,43 | 0,94 | 0,60 | 0,02 | 0,23 | |
| Elément | O | Si | Al | Na | Fe | K | Mg | Ti | Ca | S | Cl |
| Pourcentage massique (%) | 49,8 | 25,90 | 13,40 | 4,77 | 1,93 | 1,03 | 0,57 | 0,36 | 0,17 | 0,16 | 0,03 |

On remarque que les oxydes majeurs existes sont : SiO₂, Al₂O₃ et Na₂O. En générale, les zéolites sont connues par un pourcentage élevé en Na₂O, pour cette raison la concentration de cet oxyde a été augmentée de 2,29 % à 6,43 % en comparaison avec PT.

I.2.2. Mesure de la surface spécifique par la méthode de BET

La mesure de la surface spécifique en utilisant la méthode de BET (tableau IV.2), montre qu'elle est de l'ordre de 19,56 m².g⁻¹, à-peu-près deux fois plus grande que celle de la pyrophyllite PT (9,14 m².g⁻¹). Il y a aussi un changement de volume poreux en comparaison avec PT, il a été augmenté de 0,034 cm³.g⁻¹ à 0,056 cm³.g⁻¹.

Tableau IV.2 : Surface spécifique et propriétés poreuses du PZ.

| Matériau | Surface spécifique (m ² .g ⁻¹) | | | Pores | |
|----------|---|----------|------------|--|---------------------|
| | BET | Langmuir | Micropores | Volume (cm ³ .g ⁻¹) | Diamètre moyen (nm) |
| PZ | 19,56 | 27,03 | 3,52 | 0,056 | 13,11 |

L'isotherme BET représenté dans la figure IV.2 correspondant au matériau PZ révèle une boucle d'hystérésis suggérant que PZ contient des mésopores. Les courbes de la figure IV.3 montre que l'échantillon montre une distribution unimodale des pores avec des diamètres centrés à environ 3,8 nm.

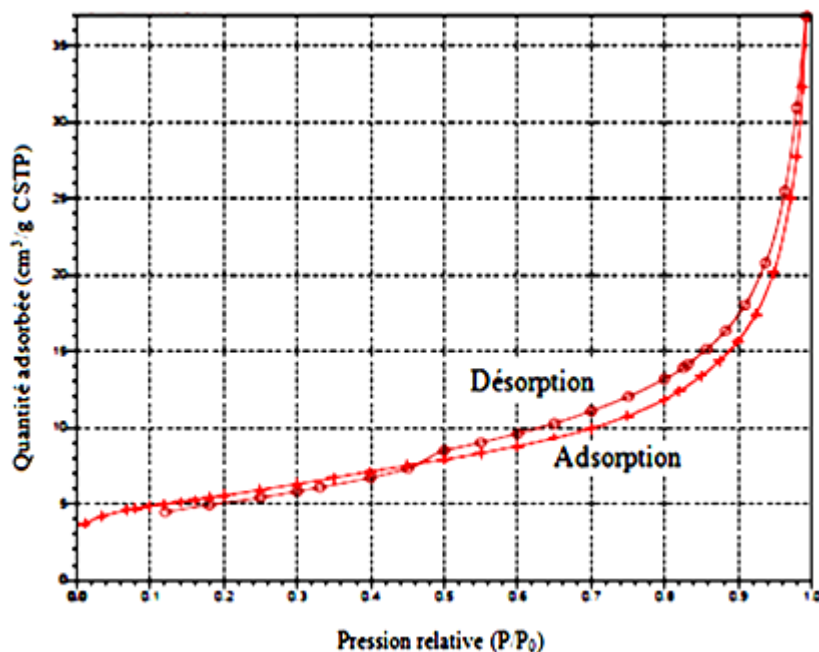


Figure IV.2 : Isotherme BET du PZ.

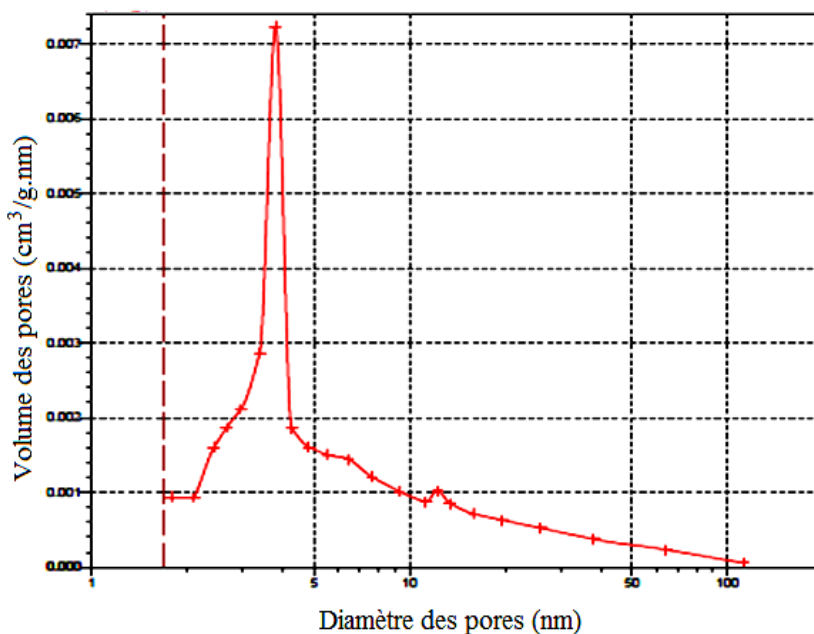


Figure IV.3 : Distribution de la taille des pores du PZ.

I.2.3. Analyse par diffraction des rayons X

Le diffractogramme XRD du PZ (figure IV.4) montre que ce matériau a une structure zéolitique SOD liée à la phase $Na_8[AlSiO_4]_6(OH)_2 \cdot 4H_2O$, hydroxysodalite, dont les pics caractéristiques en 2θ sont : 13,91 - 17,46 - 24,43 - 31,8 - 36,56 - 43,10 - 61,85. Cet analyse détecte aussi l'existence de quartz dans les pics $2\theta = 20,87 - 26,63 - 50,13 - 59,97$.

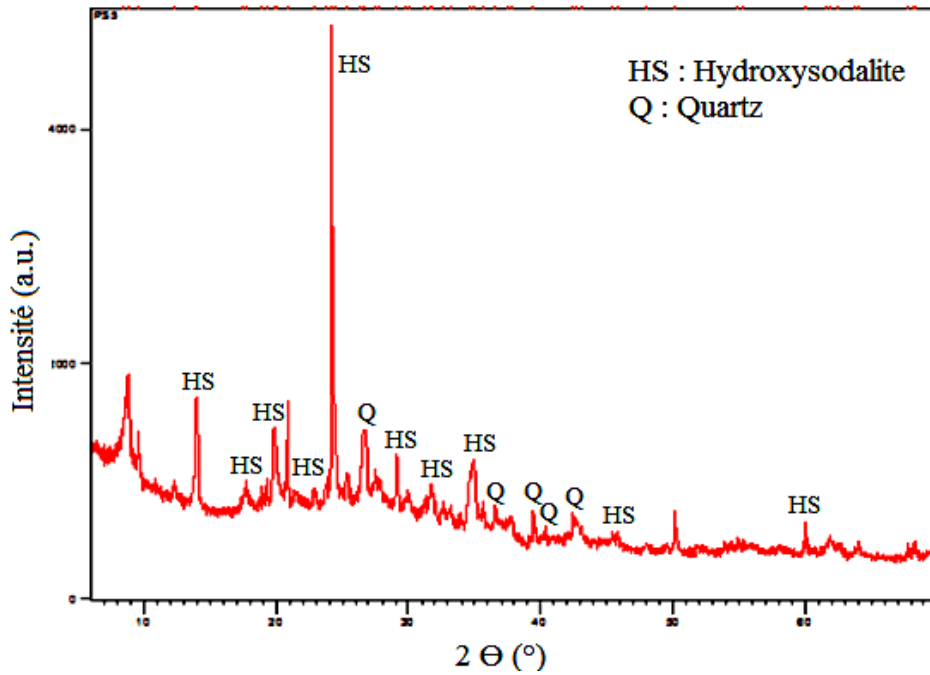


Figure IV.4 : Diffractogramme du PZ.

I.2.4. Analyse par microscopie électronique à balayage

La figure IV.5 illustre la morphologie de surface du matériau PZ. On observe clairement des cristaux sphériques de l'hydroxysodalite bien dispersés et de diamètres quasi uniformes. Cette observation morphologique est similaire à celle reportée par Khajavi et al. [152].

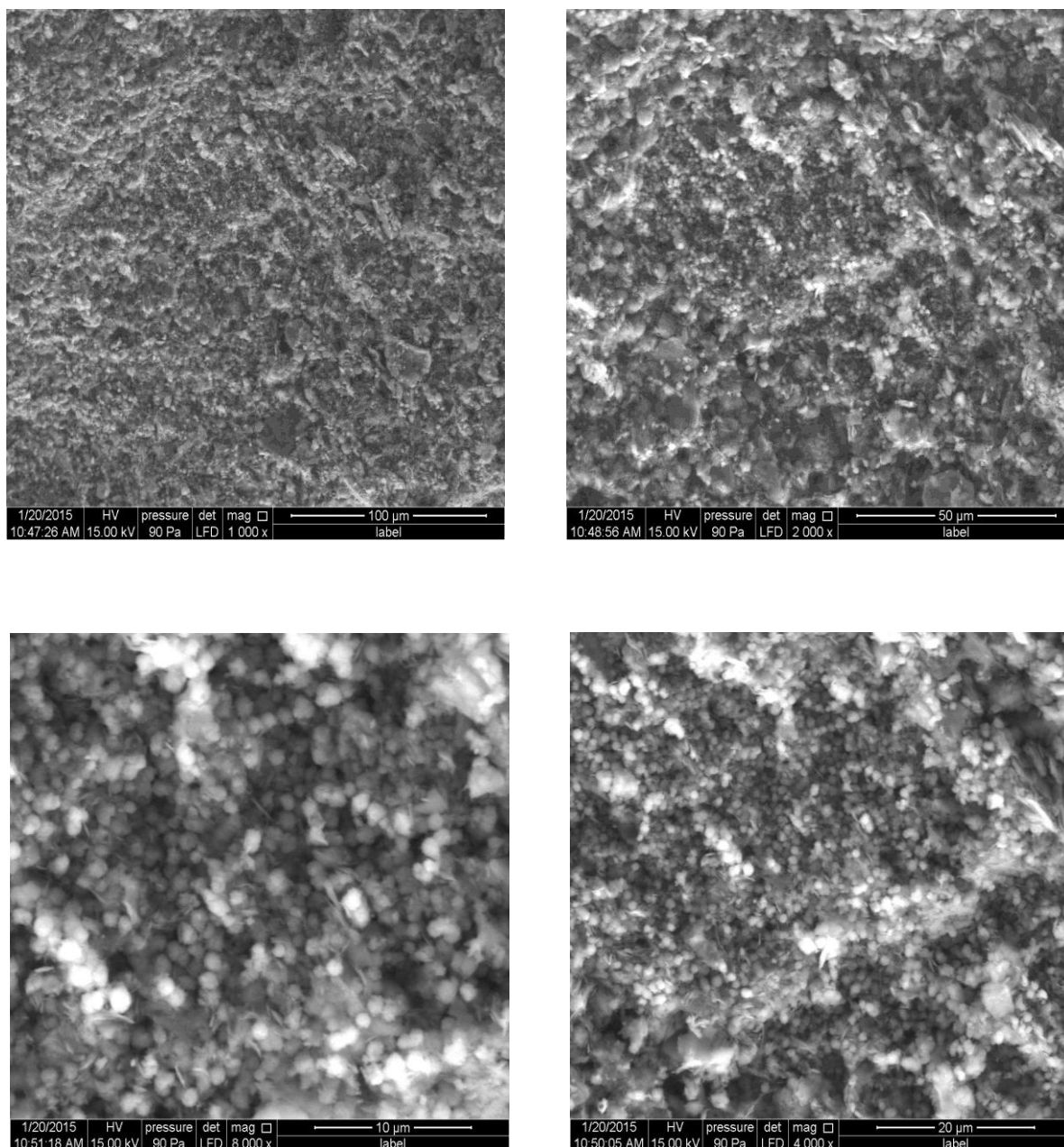


Figure IV.5 : Images MEB du PZ.

I.2.5. Analyse par microscopie électronique à transmission

L'étude de morphologie par le microscope électronique à transmission est illustrée dans la figure IV.6. Les images MET montrent que la zéolite hydroxysodalite formée est cristallisée sous forme cubique. Même observation a été indiquée par différents auteurs [153-156] (figure IV.7).

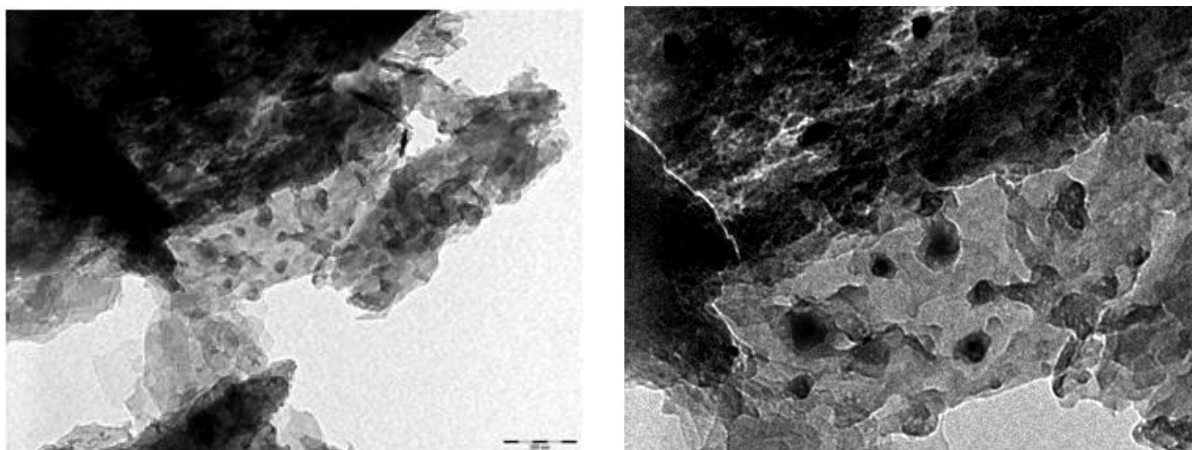


Figure IV.6 : Images MET du PZ.

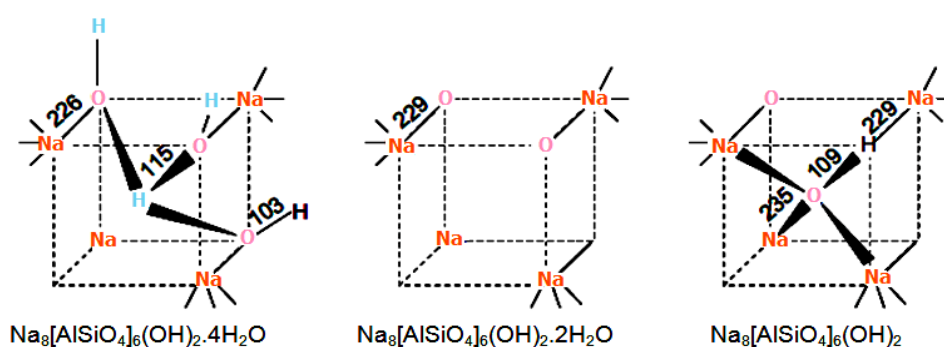


Figure IV.7 : Représentation schématique de trois différentes phases du HS.

I.2.6. Analyse par l'infrarouge à transformée de Fourier

Le spectre IR de PZ de la figure IV.8 indique la présence des bandes caractéristiques de la phase d'hydroxysodalite. Les bandes apparaissent entre 3000 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} sont attribuées à la bande de liaison O-H des molécules d'eau. L'analyse DRX confirme cette observation et indique la présence de la phase d'hydroxysodalite avec quatre molécules d'eau structurales. Il est toujours affirmé que les bandes caractéristiques de la liaison T-O-T (T = Si, Al) au cas de l'hydroxysodalite synthétique apparaissent dans la marge $< 1200\text{ cm}^{-1}$: une large bande à 983 cm^{-1} correspondante à la vibration d'élongation asymétrique du T-O-T (T = Si, Al) tandis que ceux apparaissent à environ 731 et 663 cm^{-1} sont caractéristiques à la vibration d'élongation symétrique du T-O-T. Les bandes 461 cm^{-1} et 433 cm^{-1} sont caractéristiques de la vibration de déformation de O-T-O. Des bandes semblables, 985 , 733 , 662 , 461 et 434 cm^{-1} , sont citées par Naskar et al. [157]. Les bandes 692 cm^{-1} et 798 cm^{-1} sont caractéristiques de quartz.

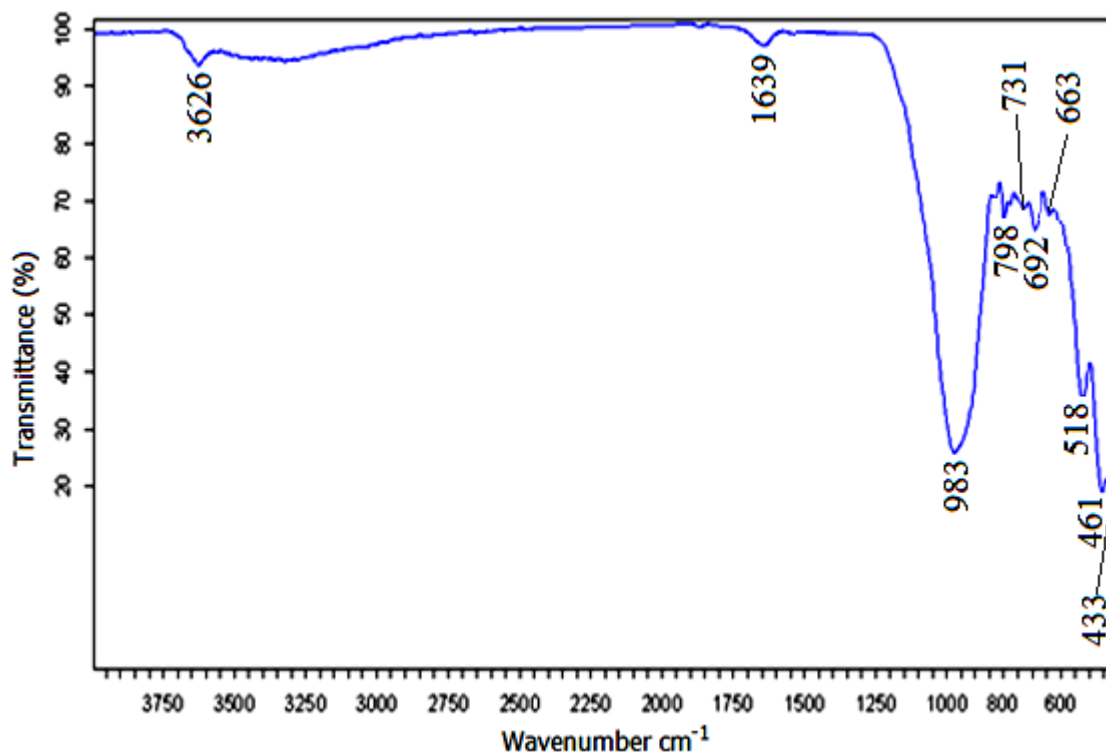


Figure IV.8 : Spectre IRTF du PZ.

I.2.7. Thermo-analyse TG-DSC

Les courbes TG-DSC du PZ sont montrées dans la figure IV.9. La courbe DSC peut être divisée en trois intervalles. Dans le premier intervalle entre la température ambiante et 570 °C, il y a trois pics endothermiques : à 150 °C attribué à l'élimination de l'eau adsorbée, à 255 °C correspondant au début de l'élimination des molécules d'eau structurales du HS et à 403 °C indique la formation de HS anhydre Na₈ [AlSiO₄]₆(OH)₂ [158]. Dans le deuxième intervalle de 570 °C à 813 °C, trois pics endothermiques apparaissent à 628 °C, 670 °C et 692 °C sont dues à la décomposition du HS en α -carnegieite ou en néphéline (NaAlSiO₄) [159]. Dans le troisième intervalle, entre 813 °C et 1300 °C, un pic endothermique apparaît à environ 880°C également attribué à la phase NaAlSiO₄ sans aucune impureté de HS [160] et un pic exothermique apparaît à 960 °C qui peut être dû à la destruction de cette phase. Selon la courbe de TG, la perte en poids du PZ est estimée à environ 6,5 %. Les transformations thermiques sont récapitulées comme suit :

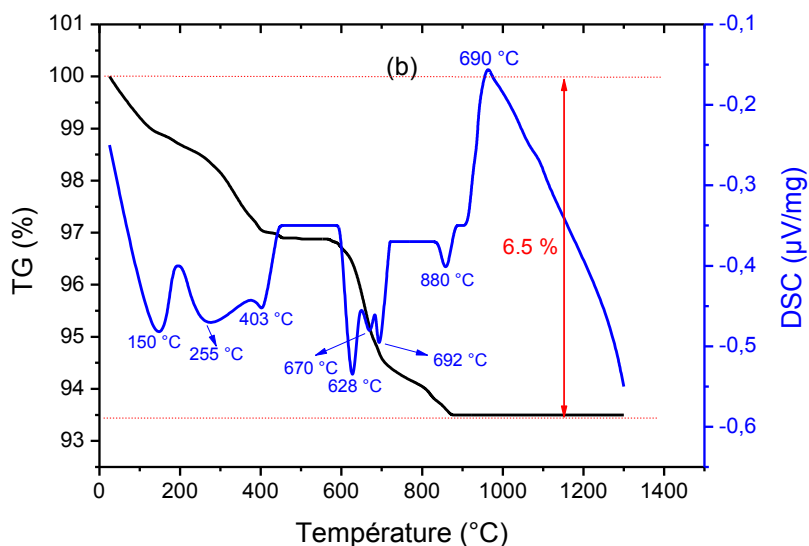
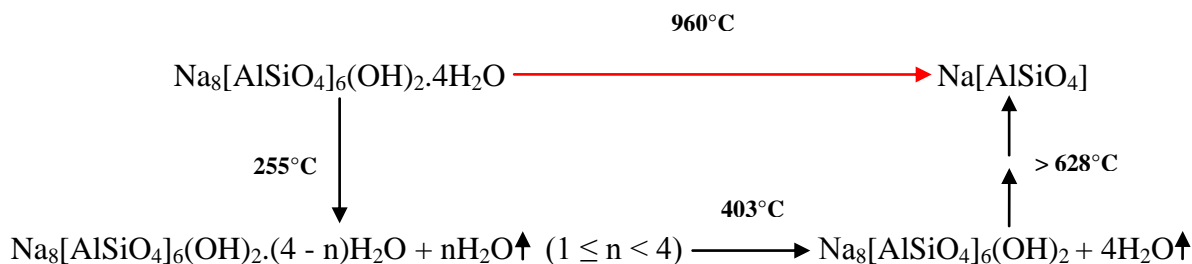


Figure IV.9 : Analyse thermique TG-DSC du PZ.

II. Préparation des catalyseurs

Dans cette partie, nous avons préparé des catalyseurs à base de cuivre et de cobalt (phases actives) supportés sur PB et PZ par la méthode d'imprégnation [161-163].

Les étapes de préparation sont détaillées comme suit :

- Ajout de la solution du précurseur (Cu(NO₃)₂·3H₂O ou Co(NO₃)₂·6H₂O) à la poudre du support dispersée dans l'eau distillée suivi d'une évaporation à 80 °C sous agitation constante.
- Séchage à l'étuve (100 °C, 24h) de solide obtenue suivi d'un broyage.
- Calcination à 500 °C pendant 3 h.
- Tamisage ($\Phi < 63 \mu\text{m}$).

Les catalyseurs ont été préparés par imprégnation de 2,5% du métal et ils ont été utilisés sans lavage. Ils seront notés après par 2,5%M/S (M = Cu ou Co ; S = PB ou PZ).

III. Caractérisations des catalyseurs

III.1. Etude de rétention du métal

On place 1 g de catalyseur dans 100 mL d'eau distillée pendant 24 h d'agitation [164]. Le dosage des métaux dans l'eau de lavage par ICP-AES montre que les matériaux PB et PZ représentent un véritable piège pour le cobalt et le cuivre. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Tableau IV.3 : Quantité du métal qui passe dans l'eau par les catalyseurs.

| Catalyseur | Concentration du métal dans la solution (mg.L ⁻¹) | Quantité du métal dissous (mg.g ⁻¹) | Quantité fixée du métal (%) |
|------------|---|---|-----------------------------|
| 2,5% Cu/PB | 1,1 | 0,14 | 99,56 |
| 2,5% Co/PB | 1,4 | 0,11 | 99,44 |
| 2,5% Cu/PZ | 0,8 | 0,08 | 99,68 |
| 2,5% Co/PZ | 0,5 | 0,05 | 99,80 |

III.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

Dans le but de caractériser la ou les phases qui apparaissent dans les catalyseurs préparés, une analyse DRX a été effectuée. Les résultats (figure IV.10) montrent que les diffractogrammes des catalyseurs, quelque soit le support, sont superposables et ne révèlent pas de déplacement. On note aussi que les pics identifiés sont exactement les mêmes que ceux trouvés pour les supports. Les phases métalliques ne sont donc pas observés par DRX ce qui nous a permis de conclure que les métaux se trouvent bien dispersés sur les deux types des supports [164].

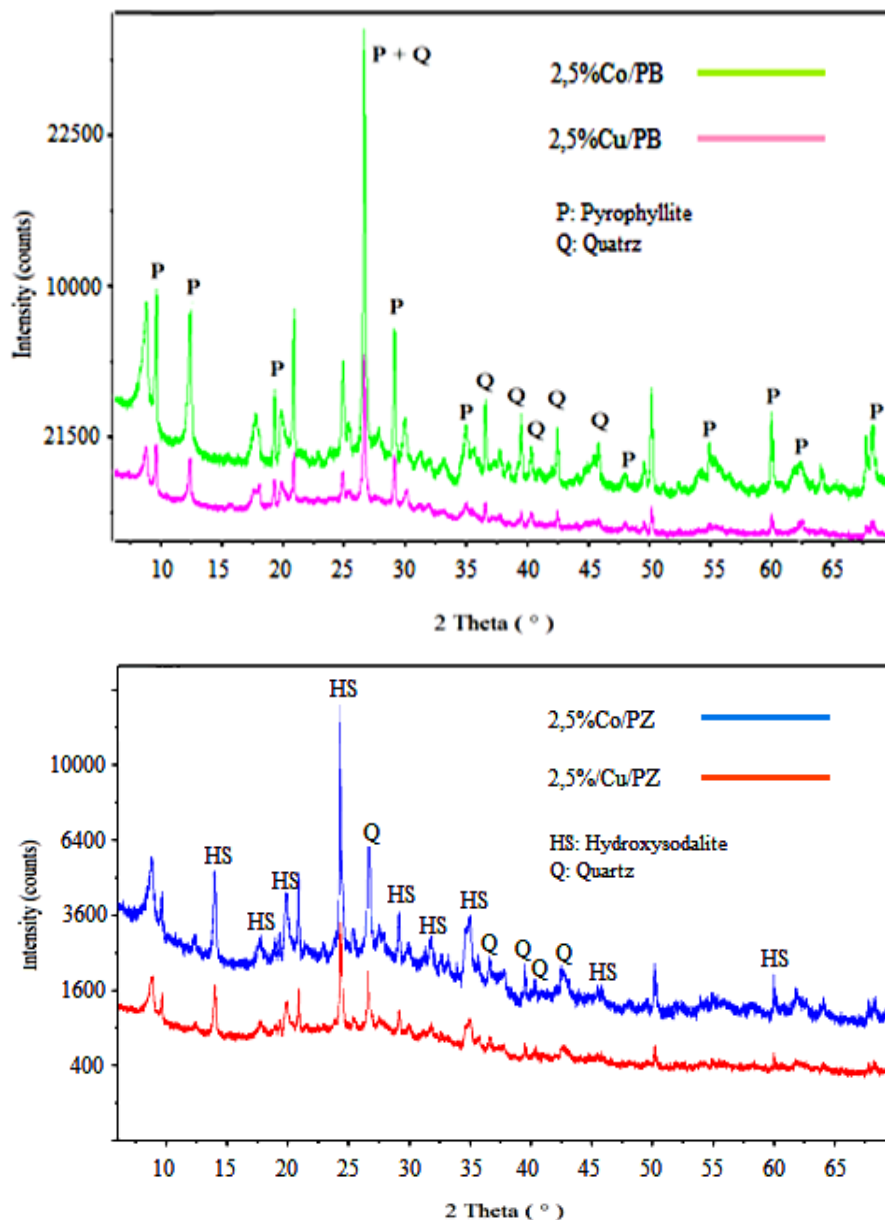


Figure IV.10 : Diffractogrammes des catalyseurs.

III.3. Mesure de la surface spécifique par la méthode de BET

Dans l'objectif de savoir si l'imprégnation du métal a une influence sur les propriétés texturales du support, un calcul de la surface spécifique a été effectué par la méthode de BET. Les résultats sont consignés dans le tableau IV.4.

Rappelons que la surface spécifique du PB était de $6,58 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et celle du PZ était de $19,56 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Les résultats obtenus montrent que la surface spécifique diminue après imprégnation du PB et PZ quelque soit le métal. Cette diminution pourrait être attribuée à l'encombrement des pores par le métal.

Tableau IV.4 : Surface spécifique et propriété poreuses des catalyseurs.

| Catalyseur | Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$) | | | Pores | |
|------------|-------------------------------------|----------|------------|--------------------------|---------------------|
| | BET | Langmuir | Micropores | Volume ($cm^3.g^{-1}$) | Diamètre moyen (nm) |
| 2,5%Co/PB | 4,79 | 6,73 | 0,71 | 0,027 | 22,19 |
| 2,5%Cu/PB | 4,36 | 5,97 | 2,84 | 0,035 | 25,54 |
| 2,5%Co/PZ | 11,51 | 15,94 | 2,09 | 0,047 | 16,24 |
| 2,5%Cu/PZ | 11,57 | 15,96 | 2,65 | 0,045 | 16,72 |

III.4. Caractérisation par spectrométrie photoélectronique X

La détermination de la nature et de l'état d'oxydation des espèces métalliques a été effectuée à l'aide de l'analyse XPS en considérant l'orbitale atomique 3d pour Co et Cu. Les spectres XPS des catalyseurs à base de Co sont presque les mêmes (figure IV.11). Prenons l'exemple de spectre correspondant au catalyseur 2,5%Co/PZ qui montre deux pics intenses caractérisent l'état de spin $Co(2P)_{1/2}$ et $Co(2P)_{3/2}$ avec une énergie de liaison de 809 eV et 785,6 eV respectivement. Les deux pics confirment que l'état d'oxydation de cobalt est +2 [165]. Cet état d'oxydation est confirmé aussi par deux pics satellites détectés à 809 eV et 791,9 eV. Un petit pic détecté à 777,6 eV attribué à Co^0 est due aux impuretés du support [166].

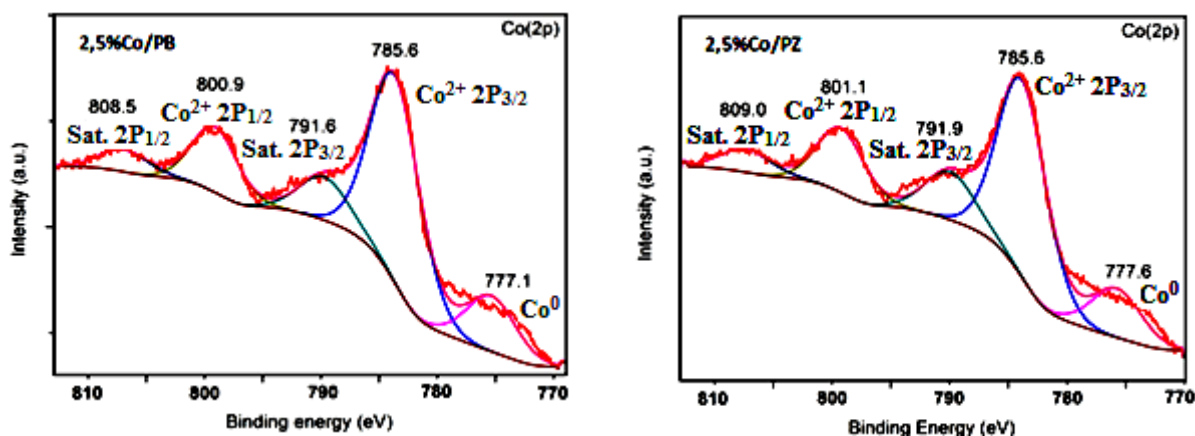


Figure IV.11 : Spectres XPS des catalyseurs à base de cobalt.

Les spectres des catalyseurs à base de cuivre (figure IV.12) montrent des pics caractéristiques et des pics satellites qui sont superposables quelque soit le support. Les pics détectés sont semblables à ceux trouvés par R. Bechara et al. [167] selon deux états de spin, $Cu(2p)_{1/2}$ et $Cu(2p)_{3/2}$, ce qui indiquent que l'état d'oxydation est +2.

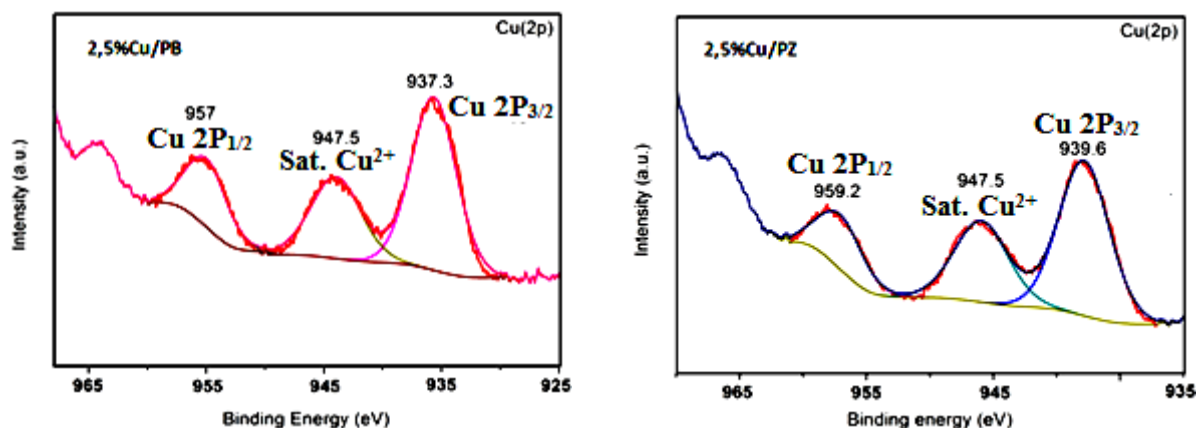


Figure IV.12 : Spectres XPS des catalyseurs à base de cuivre.

La composition chimique à la surface des catalyseurs selon l'analyse XPS sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV.5 : Analyses chimiques élémentaires par XPS.

| Elément | Pourcentage atomique (%) | | | |
|----------|--------------------------|-----------|-----------|-----------|
| | 2,5%Co/PB | 2,5%Co/PZ | 2,5%Cu/PB | 2,5%Cu/PZ |
| O 1s | 59,20 | 58,66 | 60,17 | 58,96 |
| S 2p | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| C 1s | 0,79 | 0,97 | 1,39 | 1,06 |
| K 2p | 1,02 | 1,16 | 1,14 | 1,16 |
| Fe 2p | 0,91 | 0,65 | 0,26 | 0,52 |
| Si 2p | 19,51 | 20,24 | 19,04 | 19,39 |
| Mg 2p | 2,92 | 3,07 | 2,46 | 2,94 |
| Na 1s | 0,94 | 0,79 | 0,58 | 0,71 |
| Cl 2p | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| P 2p | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Ca 2p | 0,72 | 0,25 | 0,44 | 0,29 |
| Ti 2p | 1,32 | 0,96 | 0,42 | 0,88 |
| Al 2p | 11,12 | 11,26 | 12,53 | 12,43 |
| Co/Cu 2p | 1,55 | 1,99 | 1,57 | 1,66 |

IV. Protocole expérimental d'oxydation

Les expériences d'oxydation ont été effectuées dans un réacteur cylindrique Pyrex de 500 mL. Le volume de la solution phénolique est de 200 mL avec une concentration initiale de 50 mg.L⁻¹.

Avant toute analyse, les échantillons prélevés sont filtrés à l'aide d'un filtre millipore (0,45 µm). Pour déterminer la concentration résiduelle du phénol, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-vis à une longueur d'onde d'absorbance maximale (λ_{\max}) de 270 nm. A l'aide de l'analyse par HPLC nous avons identifié les produits intermédiaires de la réaction étudiée.

V. Effet des paramètres physicochimiques

L'effet de la concentration du H₂O₂ (figure IV.13) a été étudié à C₀ = 50 mg.L⁻¹ et à une masse du catalyseur de 2 g.L⁻¹. Le taux de dégradation augmente avec la concentration du H₂O₂ jusqu'à une valeur de 8 mmol.L⁻¹ et après commence à se diminuer ou se stabiliser. Cette augmentation est due à la génération des radicaux hydroxyles OH[•] dans le milieu réactionnel sous l'interaction entre H₂O₂ et le métal (équation IV.1). Ces radicaux vont attaquer le phénol en le convertissant aux produits intermédiaires. La diminution ou la stabilisation après la valeur limite 8 mmol.L⁻¹ est due à la formation des radicaux hydroperoxylys OOH[•] moins actifs que les radicaux OH[•] (équation IV.2). Ces derniers peuvent réagir avec OH[•] pour produire H₂O et O₂ (équation IV.3).

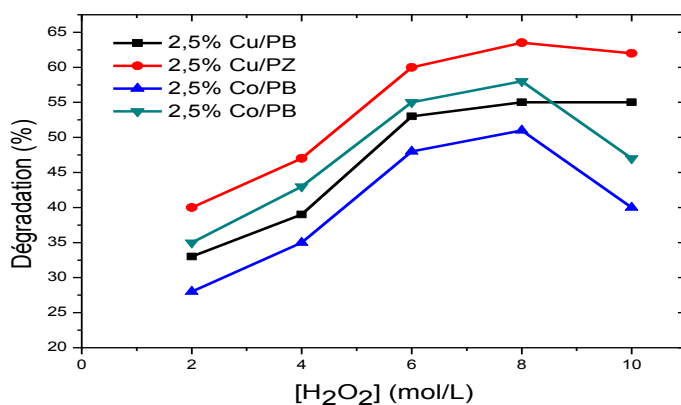


Figure IV.13 : Effet de la concentration du H₂O₂ sur la dégradation du phénol.

Chapitre IV. OVHC du phénol par H₂O₂ en présence des catalyseurs (Cu et Co) supportés sur la pyrophyllite

L'effet de la température est illustré dans la figure IV.14. La température affecte positivement la dégradation du phénol lorsqu'on passe de 15 °C à 50 °C. Cependant après 50 °C, la diminution de dégradation est notable, peut être due à la décomposition thermique du H₂O₂ selon l'équation suivante [168] :

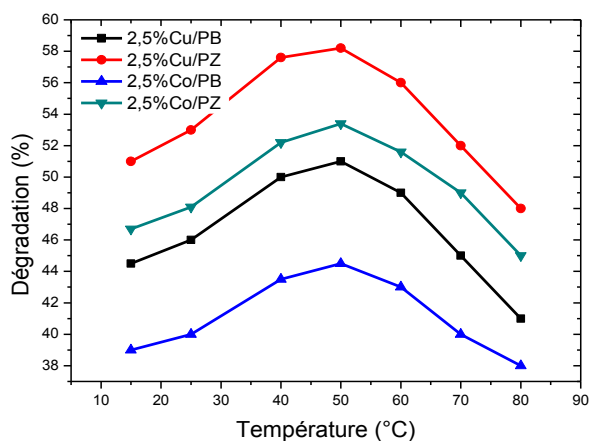


Figure IV.14 : Effet de la température sur la dégradation du phénol.

La quantité du catalyseur a un grand impact sur la réaction d'oxydation. Dans cette expérience, la masse du catalyseur a été variée de 0,5 g.L⁻¹ à 4 g.L⁻¹. L'évolution du rendement en fonction de la masse du catalyseur (figure IV.15) indique que le rendement augmente avec la masse du catalyseur dans l'intervalle 0,5 - 2 g.L⁻¹. Cette augmentation est due au charge métallique qui attaque H₂O₂ pour produire OH^{*}. La diminution après 2 g.L⁻¹ est expliquée par le même mécanisme indiqué par l'équation IV.2 et IV.3.

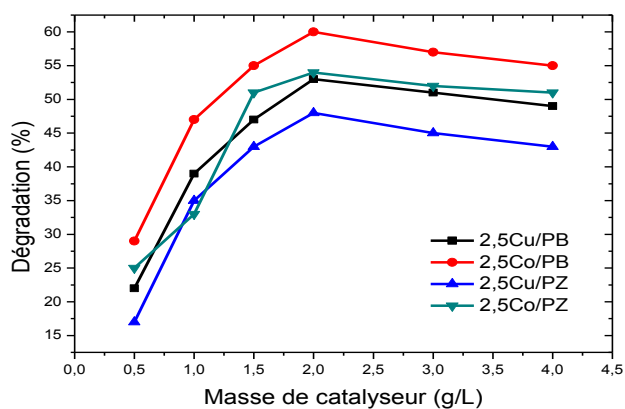


Figure IV.15 : Effet de la masse du catalyseur sur la dégradation du phénol.

L'effet du pH est montré dans la figure IV.16. D'après les résultats, on constate que le pH optimum est compris entre 2,5 à 3,5. Les valeurs de pH supérieures à 3,5 affectent négativement la dégradation. En effet cela est dû aux ions OH⁻ qui défavorisent l'adsorption des phénolates sur la surface du catalyseur.

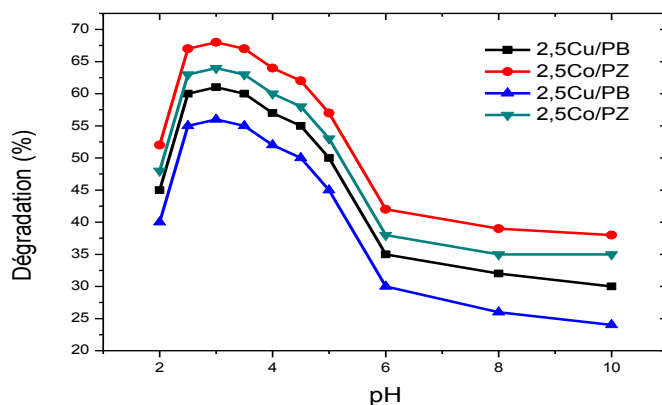


Figure IV.16 : Effet du pH sur la dégradation du phénol.

On remarque d'après cette étude que les catalyseurs, dont l'hydroxysodalite représente le support, montre toujours une bonne activité catalytique quelque soit le métal. Par ailleurs, les catalyseurs à base de cuivre sont plus actifs que les autres à base de cobalt.

VI. Optimisation de l'oxydation du phénol

Le but de cette partie est d'optimiser la réaction d'oxydation du phénol par la méthodologie des plans d'expériences en se basant sur la méthode de surface de réponse (MSR). Pour cette étude nous avons choisi les catalyseurs 2,5%Co/PZ et 2,5%Cu/PZ comme catalyseurs modèles.

VI.1. Plan expérimental

Le plan utilisé pour l'optimisation, appartenant à MSR, est le plan composite centré CCD (Central Composite Design), son équation est polynomiale de seconde ordre :

$$Y_i = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 \quad (IV.5)$$

avec Y représente la réponse, dans notre cas c'est le pourcentage de dégradation en présence de 2,5%Cu/PZ (Y₁) ou le pourcentage de dégradation en présence de 2,5%Co/PZ (Y₂). Les X_i représentent les variables indépendants (la température, la concentration du H₂O₂ et la masse du catalyseur), Les X_iX_j représentent les interactions entre les variables et les b_i représentent les coefficients des effets.

Chapitre IV. OVHC du phénol par H₂O₂ en présence des catalyseurs (Cu et Cu) supportés sur la pyrophyllite

Le nombre d'expériences à effectuer se détermine par la formule suivante :

$$N = 2^K + 2K + f \quad (\text{IV.6})$$

avec K est le nombre de variables indépendants et f le nombre d'expériences effectuées au centre du domaine expérimental. Dans notre cas nous avons effectué 17 expériences. Chaque variable est représenté par 5 niveaux : -1,68 ; -1 ; 0 ; +1 ; +1,68.

VI.2. Tableau des variables

Le tableau IV.6 représente les trois variables étudiés et leurs niveaux correspondants. Le pH est fixé à 3, valeur supposé optimale, et la durée de la réaction est 3 h.

Tableau IV.6: Description des variables et leurs niveaux.

| Paramètres | Variables | Niveaux | | | | |
|--|----------------|---------|----|-----|----|-------|
| | | -1,68 | -1 | 0 | +1 | +1,68 |
| T (°C) | X ₁ | 25 | 40 | 50 | 60 | 70 |
| [H ₂ O ₂] (mmol.L ⁻¹) | X ₂ | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| m (masse du catalyseur) (g.L ⁻¹) | X ₃ | 0,5 | 1 | 1,5 | 2 | 3 |

VI.3. Matrice d'expériences

Le tableau IV.7 résume les 17 expériences effectuées selon le plan CCD. Les expériences 15, 16 et 17 représentent les expériences au centre.

Tableau IV.7 : Matrice expérimentale.

| Expérience | Variables | | | Réponses | |
|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | X ₁ | X ₂ | X ₃ | Y ₁ | Y ₂ |
| 1 | -1 | -1 | -1 | 45,7 | 37,8 |
| 2 | +1 | -1 | -1 | 45,9 | 38,0 |
| 3 | -1 | +1 | -1 | 49,8 | 41,6 |
| 4 | +1 | +1 | -1 | 50,1 | 42,0 |
| 5 | -1 | -1 | +1 | 62,2 | 54,4 |
| 6 | +1 | -1 | +1 | 62,7 | 54,6 |
| 7 | -1 | +1 | +1 | 73,6 | 65,8 |
| 8 | +1 | +1 | +1 | 74,7 | 66,7 |
| 9 | -1,68 | 0 | 0 | 80,9 | 72,7 |
| 10 | 1,68 | 0 | 0 | 73,7 | 65,9 |
| 11 | 0 | -1,68 | 0 | 58,2 | 50,4 |
| 12 | 0 | 1,68 | 0 | 65,9 | 57,8 |
| 13 | 0 | 0 | -1,68 | 30,6 | 22,3 |
| 14 | 0 | 0 | 1,68 | 60,4 | 52,6 |
| 15 | 0 | 0 | 0 | 89,2 | 81,2 |
| 16 | 0 | 0 | 0 | 89,3 | 81,4 |
| 17 | 0 | 0 | 0 | 89,0 | 81,1 |

D'après ce tableau, on constate que le pourcentage de dégradation varie entre 30,6% et 89,3% pour la réponse Y₁ et entre 22,3% et 81,4% pour la réponse Y₂.

VI.4. Modèle mathématique postulé

Les modèles mathématiques générés par le logiciel NEMROWD sont :

$$Y_1 = 89,29 - 0,73 X_1 + 3,27 X_2 + 9,65 X_3 - 4,61 X_1^2 - 10 X_2^2 - 15,85 X_3^2 + 0,088 X_1 X_2 + 0,14 X_1 X_3 + 1,89 X_2 X_3 \quad (\text{IV.7})$$

$$Y_2 = 81,35 - 0,71 X_1 + 3,2 X_2 + 9,74 X_3 - 4,63 X_1^2 - 10 X_2^2 - 15,89 X_3^2 + 0,11 X_1 X_2 + 0,06 X_1 X_3 + 1,96 X_2 X_3 \quad (\text{IV.8})$$

VI.5. Analyse de la variance ANOVA

L'analyse de la variance (ANOVA) a été utilisée et les résultats sont donnés dans le tableau IV.8. En général, l'adaptation du modèle postulé est confirmée par une valeur de Fisher élevée (F) avec une probabilité (P) aussi faible que possible. A partir du test ANOVA des deux réactions, les valeurs P (<0,0001) évaluées très inférieures à 0,05 confirment que les

Chapitre IV. OVHC du phénol par H₂O₂ en présence des catalyseurs (Cu et Cu) supportés sur la pyrophyllite

termes du modèle sont significatifs [168, 169]. Les valeurs F obtenues (79,51 et 86,39) sont supérieures à la valeur de Fisher $F_{9,7} = 3,8$ pour un niveau de confiance de 95%, donc le modèle est bien adapté aux données expérimentales [170-172].

Tableau IV.8 : Résultats d'analyse de la variance ANOVA.

| | Source | Degré de liberté | Somme carré | Carré moyen | Valeur F | Valeur P |
|----------------|--------|------------------|-------------|-------------|----------|----------|
| Y ₁ | Modèle | 9 | 4557,60 | 517,52 | 79,51 | < 0,0001 |
| | Résidu | 7 | 45,56 | 6,51 | | |
| | Total | 16 | 4703,16 | 293,94 | | |
| Y ₂ | Model | 9 | 4688,37 | 520,93 | 86,39 | < 0,0001 |
| | Résidu | 7 | 42,21 | 6,03 | | |
| | Total | 16 | 4730,58 | 295,66 | | |

La qualité d'ajustement du modèle peut être justifiée par R² (coefficient de corrélation) qui indique la proportion de la variabilité de réponse prise en compte par le modèle [173]. La bonne corrélation est obtenue pour laquelle au moins R² = 0,80 est suggéré [174]. Les coefficients R² obtenus, 0,9803 et 0,9910 (tableau IV.9), impliquent qu'une grande proportion de la variabilité des réponses est prise en compte. Prenons l'exemple de réponse Y₁, le coefficient R² = 0,9903 implique que 99,03% des variations sont expliquées par le modèle et seulement 0,97% des variations ne sont pas prises en compte.

Tableau IV.9 : Corrélation et qualité du modèle.

| | R ² | R ² _{adj} | Erreur standard | Moyenne | Coefficient de variation (%) |
|----------------|----------------|-------------------------------|-----------------|---------|------------------------------|
| Y ₁ | 0,9903 | 0,9778 | 2,55 | 64,82 | 3,93 |
| Y ₂ | 0,9910 | 0,9796 | 2,46 | 56,84 | 4,32 |

VI.6. Test de Student

Le test de Student est un test statistique qui permet de juger la signification des coefficients des effets. Le tableau suivant regroupe les statistiques calculées :

Tableau IV.10 : Analyse statistique par test de Student.

| Coefficients | Y ₁ | | | Y ₂ | | |
|-----------------|-----------------|----------|----------|-----------------|----------|----------|
| | Erreur standard | Valeur t | Valeur P | Erreur standard | Valeur t | Valeur P |
| b ₀ | 1,47 | 60,73 | < 0,0001 | 1,41 | 57,49 | < 0,0001 |
| b ₁ | 0,69 | -1,06 | 0,3237 | 0,66 | -1,07 | 0,3189 |
| b ₂ | 0,69 | 4,74 | 0,0021 | 0,66 | 4,82 | 0,0019 |
| b ₃ | 0,69 | 13,98 | < 0,0001 | 0,66 | 14,66 | < 0,0001 |
| b ₁₁ | 0,76 | -6,06 | 0,0005 | 0,73 | -6,32 | 0,0004 |
| b ₂₂ | 0,76 | -13,16 | < 0,0001 | 0,73 | -13,67 | < 0,0001 |
| b ₃₃ | 0,76 | -20,86 | < 0,0001 | 0,73 | -21,72 | < 0,0001 |
| b ₁₂ | 0,90 | -0,10 | 0,9254 | 0,87 | 0,13 | 0,9005 |
| b ₁₃ | 0,90 | -0,15 | 0,8831 | 0,87 | 0,07 | 0,9446 |
| b ₂₃ | 0,90 | 2,09 | 0,0747 | 0,87 | 2,26 | 0,0583 |

Généralement, les coefficients qui ont une valeur P inférieure à 5% se considèrent comme des coefficients ayant un effet significatif sur la réponse. D'après le tableau précédent, on remarque que la concentration du H₂O₂ (X₂), la masse du catalyseur (X₃) et l'interaction entre les deux (X₂X₃) ont un effet très significatif sur les deux réponses. Au contraire, la température (X₁) et son interaction avec la concentration du H₂O₂ et la masse du catalyseur, X₁X₂ et X₁X₃, ont un effet significatif sur les deux réponses.

VI.7. Etude graphique : surface de réponse

La représentation graphique des surfaces de réponse sont illustrées dans les figures IV.17 et IV.18. D'après ce qui précède on déduit que la concentration du H₂O₂ et la masse du catalyseur ont un effet significatif, la raison pour laquelle nous avons considéré l'interaction entre [H₂O₂] et la masse du catalyseur pour la détermination du point optimum.

Chapitre IV. OVHC du phénol par H_2O_2 en présence des catalyseurs (Cu et Cu) supportés sur la pyrophyllite

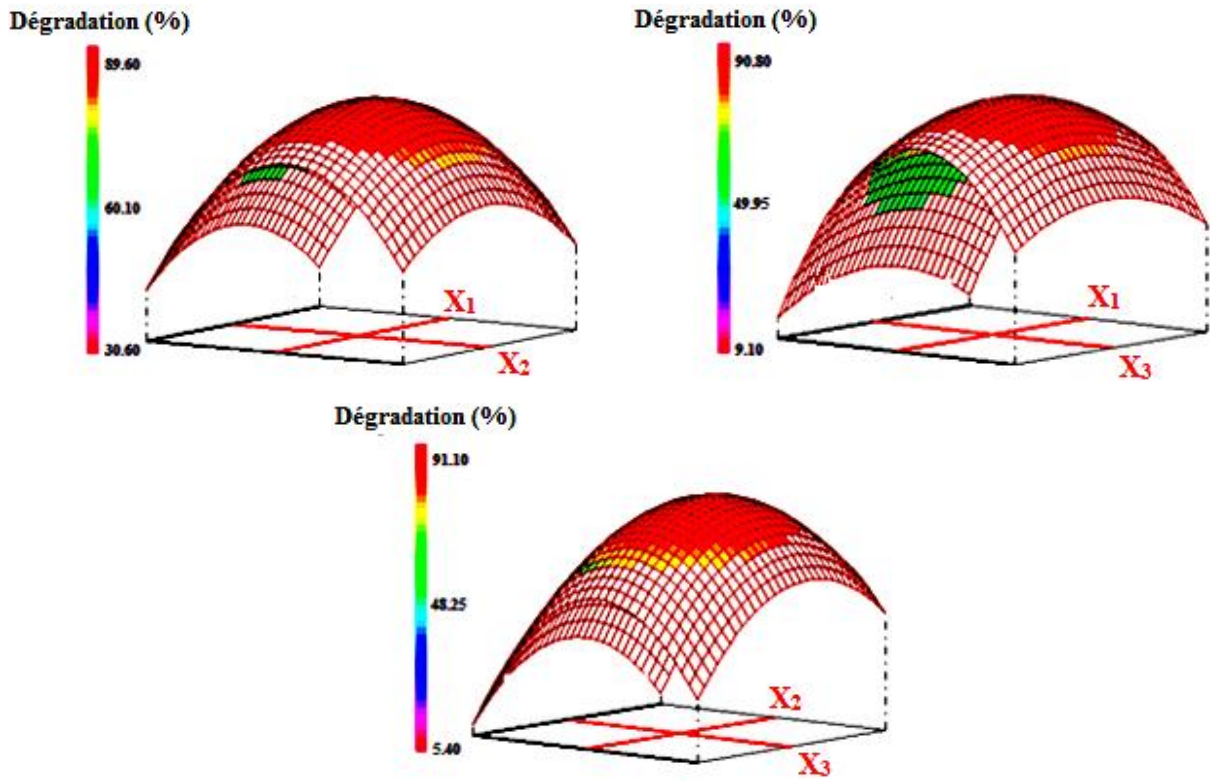


Figure IV.17 : Surfaces de réponse par rapport à Y₁.

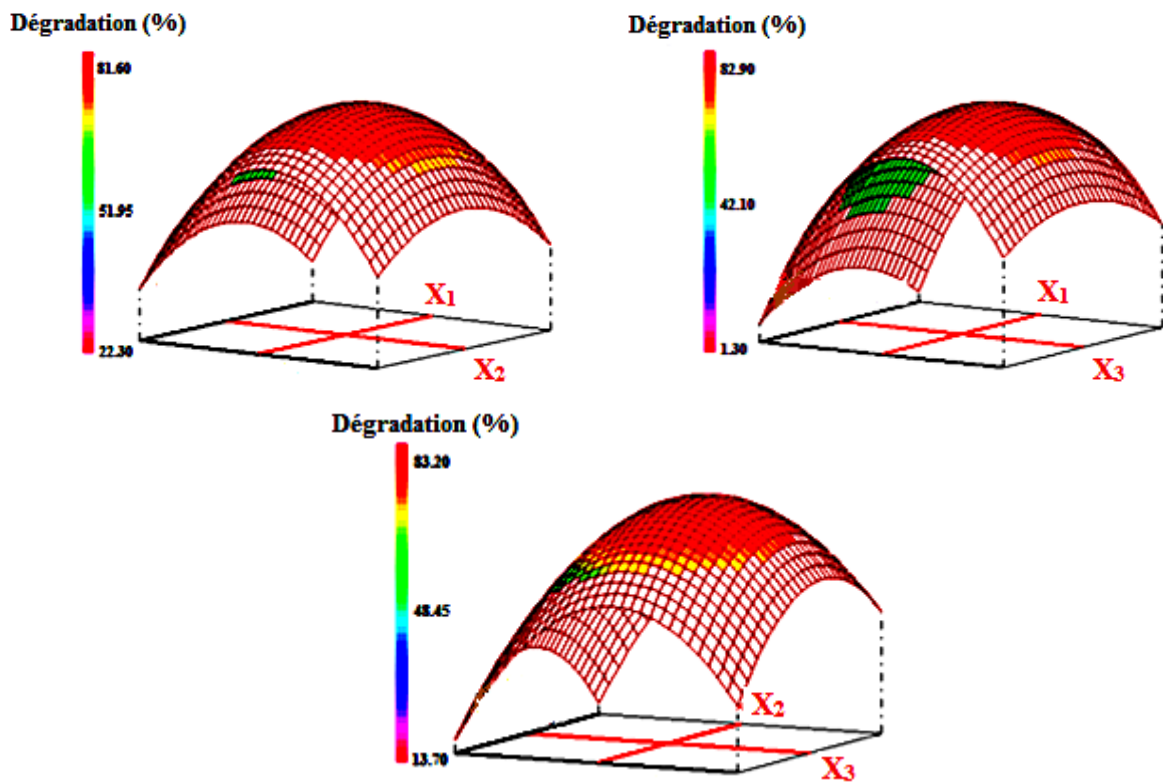


Figure IV.18 : Surfaces de réponse par rapport à Y₂.

La température dont l'effet est non significatif sur les réponses a été fixée à 50 °C, valeur supposée optimale suivant les résultats déduits de l'étude de l'influence de la température sur le processus de dégradation (figure IV.14). Les conditions optimales trouvées sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV.11 : Conditions optimales établies.

| Catalyseur | Conditions optimales | | | | Dégradation (%) |
|------------|----------------------|------------------|--|---|-----------------|
| | pH | Température (°C) | [H ₂ O ₂] (mmol.L ⁻¹) | Masse du catalyseur (g. L ⁻¹) | |
| 2,5% Cu/PZ | 3 | 50 | 6,39 | 1,82 | 91,15 |
| 2,5% Co/PZ | 3 | 50 | 6,37 | 1,65 | 83,23 |

VI.8. Evolution de la réaction d'oxydation sous les conditions optimales

Pour confirmer les valeurs théoriques de pourcentage de dégradation, une suivie de l'évolution de la réaction sous les conditions optimales en termes de dégradation et de minéralisation a été effectuée (figures IV.19 et IV.20). Nous remarquons que les systèmes H₂O₂-2,5% Cu/PZ et H₂O₂-2,5% Co/PZ ont conduit à une dégradation de 90,88% et 82,98% du phénol, proches aux valeurs théoriques, et une minéralisation de l'ordre de 84,94% et 71,69% respectivement après 3 h de réaction.

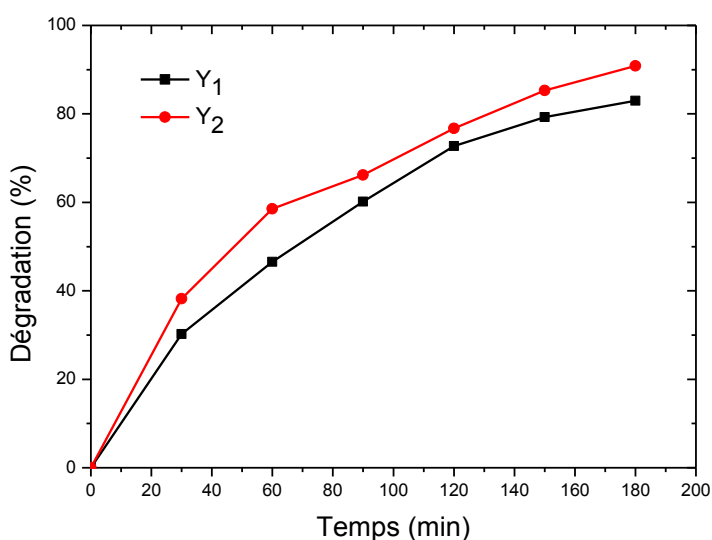


Figure IV.19 : Evolution de la dégradation du phénol aux conditions optimales.

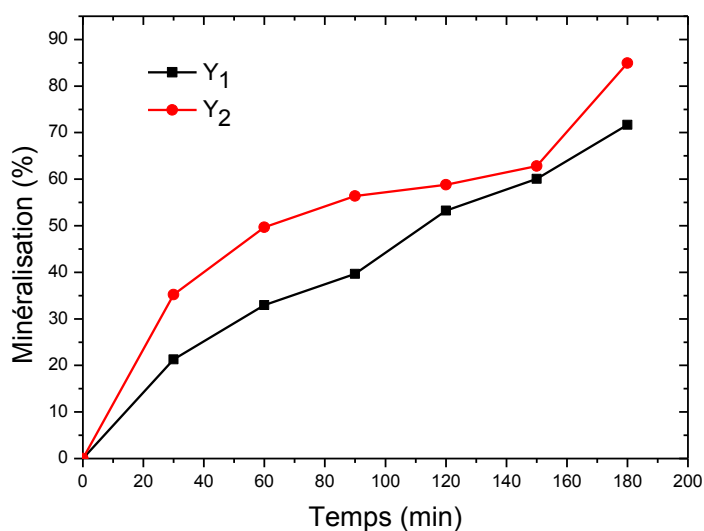


Figure IV.20 : Evolution de la minéralisation du phénol aux conditions optimales.

VI.9. Sous-produits intermédiaires de la réaction

Les sous-produits identifiés par HPLC sont mentionnés dans le tableau suivant :

Tableau IV.12 : Les sous-produits de la réaction d'oxydation du phénol.

| Sous-produit | Structure | Temps de rétention (min) |
|--------------|-------------------------------|--------------------------|
| Catéchol | <chem>Oc1ccccc1O</chem> | 7,861 |
| Hydroquinone | <chem>Oc1ccc(O)cc1</chem> | 5,151 |
| Benzoquinone | <chem>O=C1C=CC(=O)C=C1</chem> | 6,935 |
| Résorcinol | <chem>Oc1ccc(O)cc1</chem> | 6,395 |

Les figures IV.21 et IV.22 montrent l'évolution de concentration des produits intermédiaires en fonction du temps. Pour les deux réactions on constate que le catéchol et l'hydroquinone sont majeurs durant la réaction. Toutes les concentrations des intermédiaires

Chapitre IV. OVHC du phénol par H₂O₂ en présence des catalyseurs (Cu et Cu) supportés sur la pyrophyllite

augmentent en fonction du temps, mais à une certaine limite elles commencent à se diminuer. Cette évolution est due à la dégradation continue du phénol suivant un mécanisme radicalaire jusqu'à la minéralisation en CO₂ et H₂O.

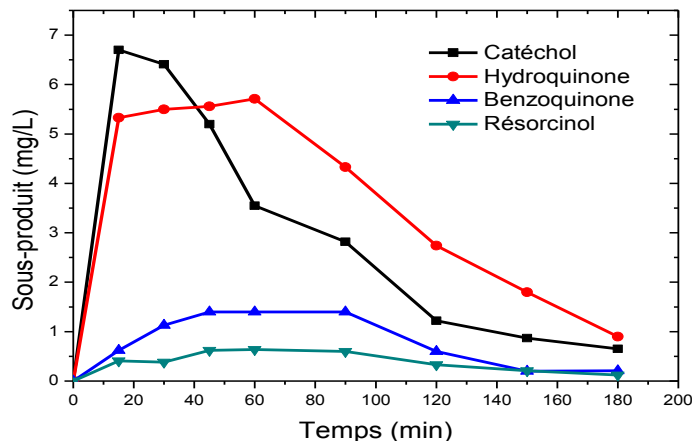


Figure IV.21 : Evolution des sous-produits de la réaction en présence de 2,5%Co/PZ.

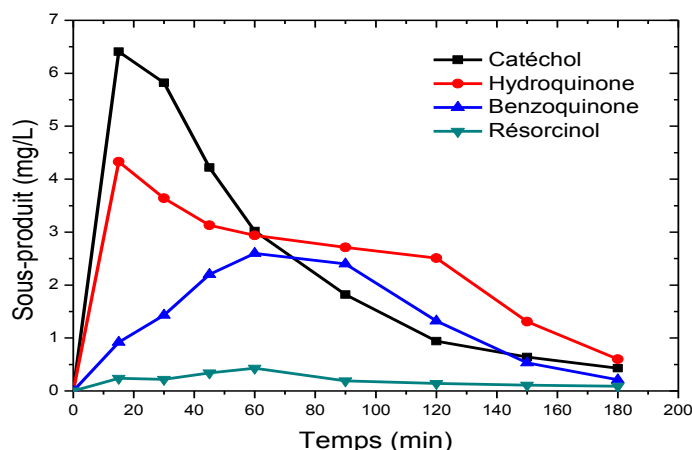


Figure IV.22 : Evolution des sous-produits de la réaction en présence de 2,5%Cu/PZ.

VI.10. Concentration résiduelle du H₂O₂ et du métal dissous

La détermination des concentrations résiduelles de l'oxydant H₂O₂ et du métal est importante pour savoir la performance du système. L'évolution de la concentration du H₂O₂ durant 3 h de réaction sous les conditions optimales est représentée dans la figure IV.23. On constate que la concentration du H₂O₂ diminue avec le temps jusqu'à une valeur faible dans les deux réactions. On peut conclure que la concentration du H₂O₂ fixée initialement est suffisante pour oxyder 50 mg.L⁻¹ du phénol.

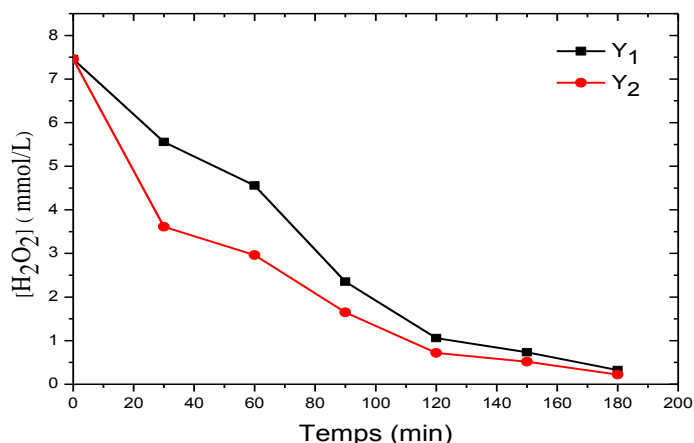


Figure IV.23 : Analyse du H_2O_2 résiduel.

D'après la figure ci-dessous, on remarque que la concentration des métaux augmente avec le temps. Après 3 h de réaction, la concentration du cuivre dissous est $0,013 \text{ mg.L}^{-1}$ et celle de cobalt est $0,009 \text{ mg.L}^{-1}$, valeurs relativement faibles, ce qui implique que les catalyseurs sont stables.

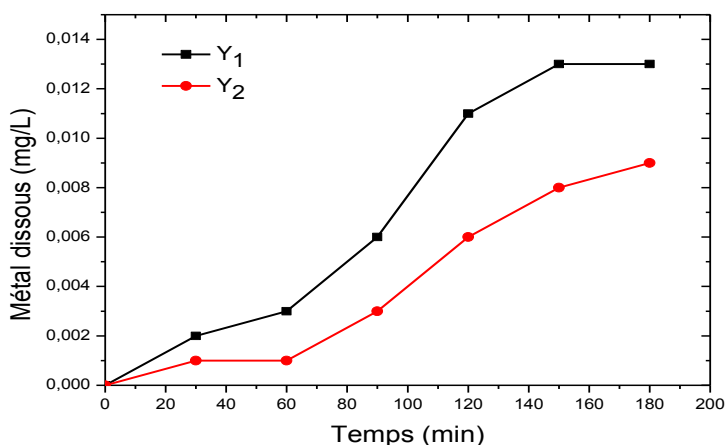


Figure IV.24 : Analyse du métal dissous.

VI.11. Régénération des catalyseurs

Les catalyseurs ont été réutilisés pour cinq cycles sous les mêmes conditions optimales (tableau IV.13). Après chaque cycle, les catalyseurs sont filtrés et lavés puis séchés pendant 24 h à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ à l'étuve. On remarque que cinq cycles de régénération ont permis de réduire le pourcentage de dégradation à 59,11 % et 76,22 % en utilisant les catalyseurs 2,5%Co/PZ et 2,5%Cu/PZ respectivement.

Tableau IV.13 : Cycles de réutilisation.

| Catalyseur | Dégradation (%) | | | | |
|------------|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | 1 ^{er} cycle | 2 ^{ème} cycle | 3 ^{ème} cycle | 4 ^{ème} cycle | 5 ^{ème} cycle |
| 2,5%Co/PZ | 79,35 | 78,11 | 72,56 | 61,04 | 59,11 |
| 2,5%Cu/PZ | 90,03 | 88,25 | 84,33 | 78,42 | 76,22 |

VI.12. Etude de toxicité

Certaines réactions d'oxydation des solutions phénoliques génèrent des produits intermédiaires plus toxiques, la raison pour laquelle nous avons effectué l'étude de toxicité en se basant sur l'inhibition de luminescence de la bactérie *Vibrio Fischeri* (figure IV.25 et IV.26). Les solutions sont très toxiques dans les premières minutes à cause de la concentration élevée en catéchol, hydroquinone et benzoquinone qui sont plus toxiques que le phénol [175, 176]. Le pourcentage d'inhibition finale après 3 h de réaction est de 34,45 % en utilisant le catalyseur 2,5%Co/PZ et 25,95 % en utilisant le catalyseur 2,5%Cu/PZ. Les deux valeurs sont supérieures à 10%, ce qui indique que les solutions traitées sont toxiques.

Pour rendre les solutions traitées non toxiques nous avons laissé la réaction en continu jusqu'à l'inhibition inférieure à 10 %. Les figures IV.25 et IV.26 illustrent l'évolution de toxicité, de rendement de dégradation et de minéralisation durant 5 h de réaction en présence de 2,5%Co/PZ et 2,5%Cu/PZ respectivement. Le système H₂O₂-2,5%Cu/PZ a permis de rendre la solution phénolique non toxique (8,23 % d'inhibition) après 4 h de réaction avec une dégradation totale du phénol et une minéralisation de 87,73 %. La solution traitée dans le cas de système H₂O₂-2,5%Co/PZ est aussi non toxique (9,13 % d'inhibition) après 4h40min de réaction avec une dégradation totale et une minéralisation de 82,21 % du phénol.

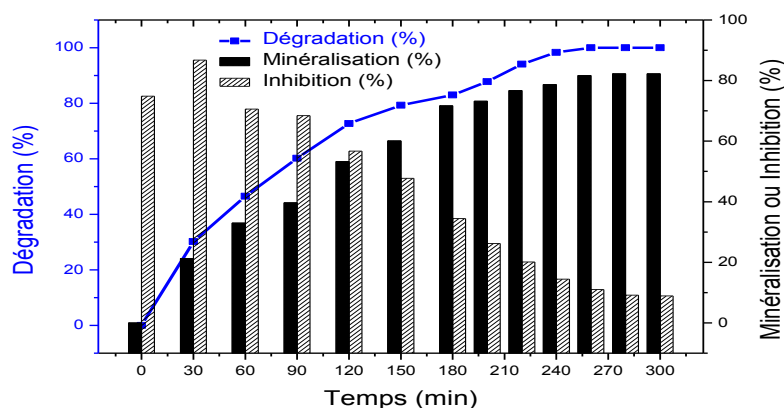


Figure IV.25 : Evolution de la dégradation, de la minéralisation et de la toxicité en présence de 2,5%Co/PZ.

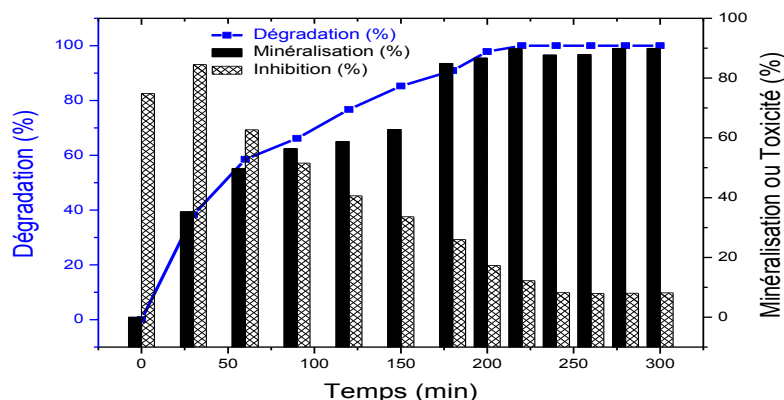


Figure IV.26 : Evolution de la dégradation, de la minéralisation et de la toxicité en présence de 2,5%Cu/PZ.

Conclusion

Les résultats obtenus lors du processus de l'oxydation catalytique du phénol étudié peuvent être résumés comme suit :

- La zéolite hydroxysodalite $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($S_{\text{BET}} = 19,56 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) a été synthétisée avec succès par traitement alcalin de l'argile pyrophyllite en utilisant NaOH comme espèce minéralisante.
- L'imprégnation est une méthode adéquate pour préparer des catalyseurs à base de cuivre et de cobalt ; les deux métaux sont bien piégés par les supports et bien dispersés dans leur surface sans apparition de nouvelles phases.
- Les catalyseurs à base de cuivre sont toujours plus actifs que ceux à base de cobalt et l'hydroxysodalite est plus performant que la pyrophyllite comme support catalytique.
- Les paramètres physicochimiques (masse du catalyseur, pH, température et concentration en H₂O₂) affectent clairement le processus de l'oxydation.
- L'optimisation de la réaction de l'oxydation est expliquée avec succès en se basant sur le modèle CCD.
- L'application de système catalytique H₂O₂-(Co ou Cu)/PZ sous les conditions optimales peut dégrader totalement le phénol avec une bonne minéralisation et un faible taux de toxicité.

Chapitre V :
Oxydation du phénol par photocatalyse
(UV/TiO₂)

I. Synthèse des photocatalyseurs

I.1. Photocatalyseurs non dopés

Les nanocomposites pyrophyllite-TiO₂ ont été synthétisés par voie sol-gel [177, 178] suivant les étapes suivantes :

- Préparation du sol : à une solution laquelle 1 g de la pyrophyllite PT tamisée à 63 μm est dispersée dans 10 mL d'éthanol sous agitation magnétique pendant 30 min, on ajoute goutte à goutte une solution composée de 8,5 mL de tétrabutoxyde de titane (IV) C₁₆H₃₆O₄Ti et 20 mL d'éthanol.
- Hydrolyse (gélification) : après 15 min d'agitation continue, on ajoute lentement une solution de 10 mL d'eau diluée avec 15 mL d'éthanol. Le mélange est maintenu sous agitation jusqu'à une gélification spontanée donnant lieu à un gel dense.
- Maturation : le gel obtenu subit une période de maturation de 24 h.
- Séchage : après une série de lavages, le gel est séché pendant 24 h à 100 °C.
- Calcination : le solide séché est tamisé à 63 μm puis calciné à différentes températures (450 °C, 550 °C, 650 °C, 750 °C et 850 °C) pendant 4 h. Les nanocomposites préparés seront symbolisés par PTiX où X représente la température de calcination.

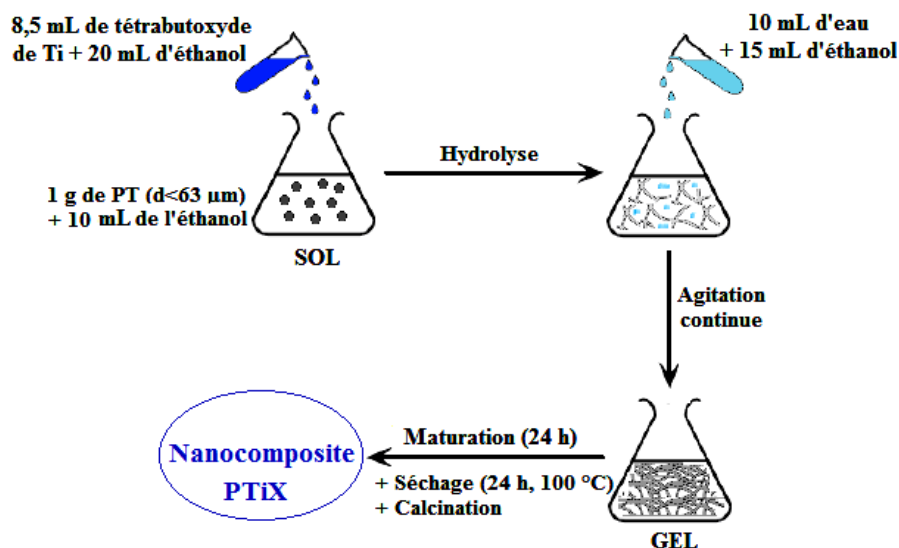


Figure V.1 : Schéma des étapes de préparation du photocatalyseur PTiX.

Le photocatalyseur ECT1023t (TiO₂ synthétique) étudié dans divers travaux [175, 179-182] a été synthétisé par la méthode de sol-gel. Deux solutions ont été utilisées : une solution A, contenant un mélange éthanol-tétrabutoxyde de titane (IV) avec un rapport molaire de 50/3,5 et une solution B contenant un mélange eau-éthanol-acide citrique avec un

rapport molaire de 50/60,8/0,36. La solution A est ajoutée goutte à goutte à la solution B et ensuite le mélange est agité en continu pendant 3 h. Après 48 h de maturation, le précipité formé est séché à 100 °C pendant 24 h après broyage et tamisage à 63 µm et finalement calciné à 750 °C pendant 3 h.

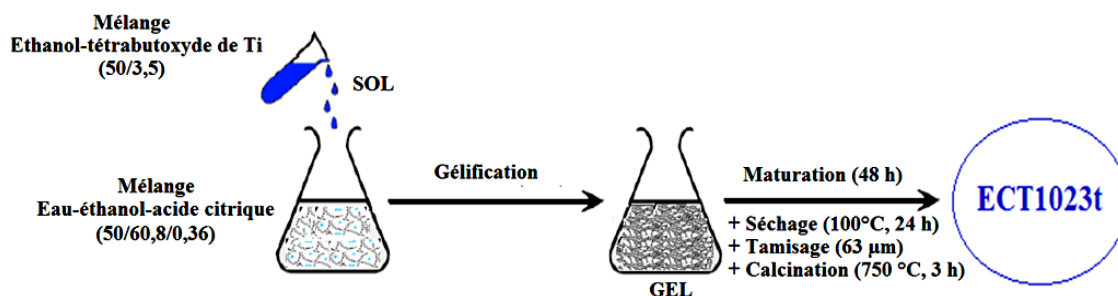


Figure V.2 : Schéma des étapes de préparation du ECT1023t.

En plus de ces photocatalyseurs synthétisés, l'Aeroxide P25 (TiO₂ commercial) a été étudié comme référence sans traitement préalable.

I.2. Photocatalyseurs dopés par l'argent

PTi750, ECT1023t et P25 ont été dopés par l'argent en utilisant la méthode de photodéposition (figure V.3). Une solution de nitrate d'argent est ajoutée à une solution de 400 mL de l'isopropanol 0,3 M contenant une suspension de 5 g.L⁻¹ du support. Cet alcool est utilisé comme agent sacrificiel qui subit une oxydation dans le mécanisme de photodéposition pour empêcher l'oxydation des particules d'argent photo-déposées. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique continue avec une injection continue d'azote gazeux. Une irradiation est effectuée à l'aide d'une lampe à mercure de puissance 400 W. Le produit est ensuite récupéré par centrifugation et séché à 110 °C pendant 24 h [183]. Trois différents produits dopés avec 1,5% (massique) d'argent sont donc obtenus : 1,5%Ag/PTi750, 1,5%Ag/ECT1023t et 1,5%Ag/P25.

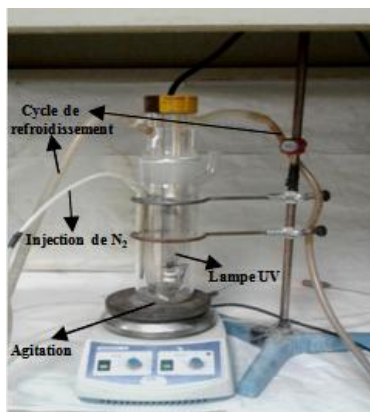


Figure V.3 : Dispositif expérimental de photodéposition.

II. Protocole expérimental de photocatalyse

Les expériences d'oxydation photocatalytique ont été effectuées dans un réacteur cylindrique Pyrex de 500 mL. La solution de la réaction est composée de 200 mL de phénol à une concentration de 50 mg.L⁻¹ et d'une suspension voulue de photocatalyseur. L'illumination UV est effectuée à l'extérieur de réacteur à l'aide d'une lampe Philips HB175 équipé de quatre tubes fluorescents de puissance 15 W dont la longueur d'émission varie entre 300 à 400 nm. L'agitation magnétique et l'injection de l'air (400 mL.min⁻¹) sont maintenues en continue. Les échantillons prélevés sont filtrés à l'aide d'un filtre Millipore (0,45 µm) avant d'être analysés par HPLC.

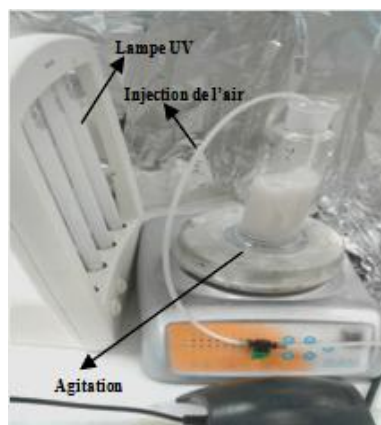


Figure V.4 : Dispositif expérimental de test photocatalytique.

III. Caractérisation des photocatalyseurs

III.1. Analyse par spectroscopie UV-Vis de réflectance diffuse

Les spectres DRS des photocatalyseurs sont représentés dans les figures V.5 et V.6 et leurs valeurs de l'énergie de gap sont regroupées dans le tableau VI.1. Les énergies de gap de

P25 (3,19 eV) et ECT1023t (2,96 eV) sont très proches à celles trouvées dans la littérature [175]. Pour les photocatalyseurs nanocomposites, on constate que l'énergie de gap diminue en augmentant la température de calcination [175]. La diminution de l'énergie de gap a été également observée après le dopage par l'argent [179].

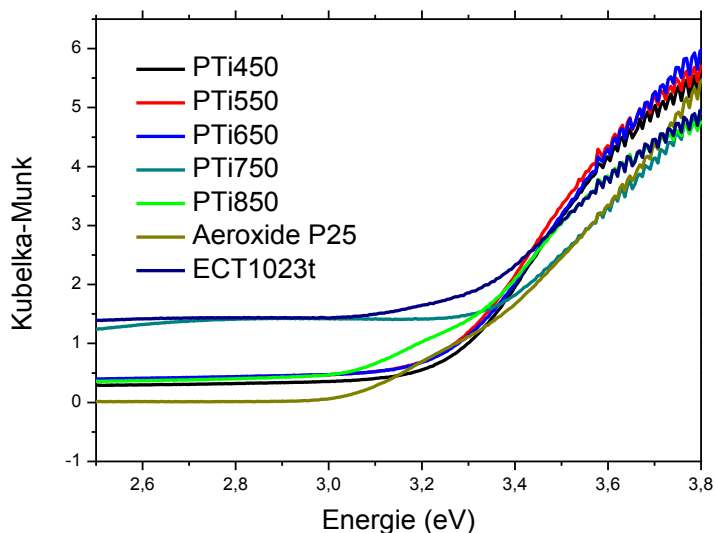


Figure V.5 : Spectres DRS des photocatalyseurs non dopés.

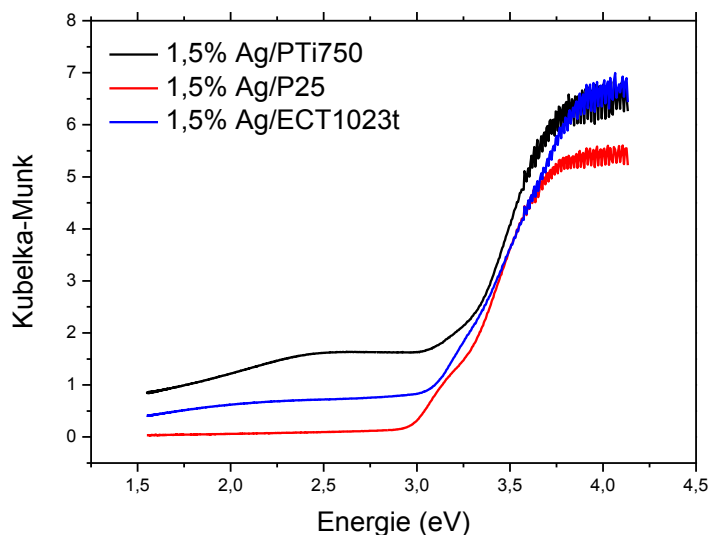


Figure V.6 : Spectres DRS des photocatalyseurs dopés.

Tableau V.1 : Energies de gap des photocatalyseurs.

| Photocatalyseurs | Energie de gap (eV) |
|------------------|---------------------|
| Aeroxide P25 | 3,19 |
| ECT1023t | 2,96 |
| PTi450 | 3,23 |
| PTi550 | 3,21 |
| PTi650 | 3,21 |
| PTi750 | 3,17 |
| PTi850 | 3,15 |
| 1,5%Ag/PTi750 | 3,12 |
| 1,5%Ag/P25 | 3,14 |
| 1,5%Ag/ECT1023t | 2,92 |

III.2. Analyse par infrarouge à transformée de Fourier

L'objectif de l'analyse IRTF des photocatalyseurs est d'identifier les bandes caractéristiques des groupements hydroxyles. La connaissance de la répartition superficielle des groupements hydroxyles, sites actifs, à cause de la présence des molécules d'eau à la surface des photocatalyseurs peut mettre en évidence leur comportement photocatalytique [184]. L'adsorption de l'eau est dissociative conduisant à la rupture des liaisons Ti-O-Ti et à la formation de liaisons Ti-OH [185, 186]. La figure V.7 illustre les spectres IRTF des photocatalyseurs étudiés.

Tous les spectres sauf ceux de PTi750, PTi850 et ECT1023t, révèlent une bande située à 3698 cm⁻¹ indiquant la présence de groupement hydroxyle [184, 187]. La présence de l'eau est indiquée par deux bandes situées à 1640 cm⁻¹ et 3400 cm⁻¹ pour tous les photocatalyseurs. Donc la température de calcination fait disparaître les groupements hydroxyle à partir de 750 °C.

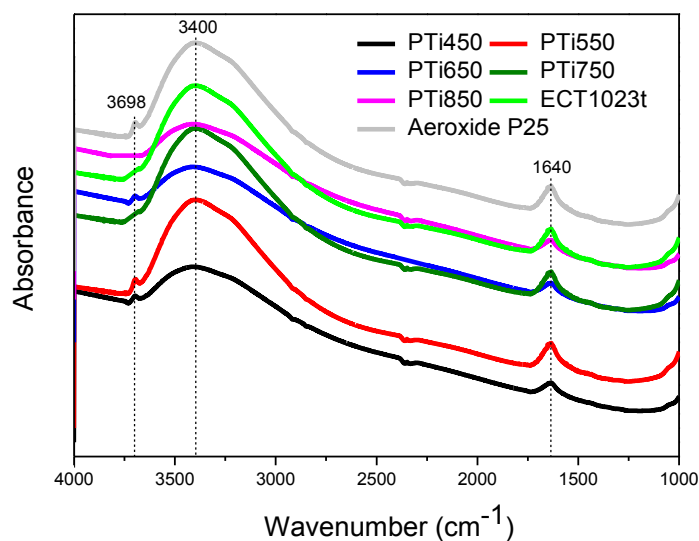


Figure V.7 : Spectres IRTF des photocatalyseurs.

Pour identifier les sites actifs des photocatalyseurs PTi750, PTi850 et ECT1023t, une analyse IRTF après interaction avec l'eau a été effectuée. Après la mise en suspension de ces photocatalyseurs dans l'eau pendant 24 h, ils subissent une filtration et un séchage à l'air libre avant d'être analysés par IRTF. D'après les spectres (figure V.8), on voit clairement l'apparition d'une bande à 3698 cm⁻¹ pour les trois photocatalyseurs, alors on peut conclure que l'interaction avec l'eau rend ces matériaux plus actifs.

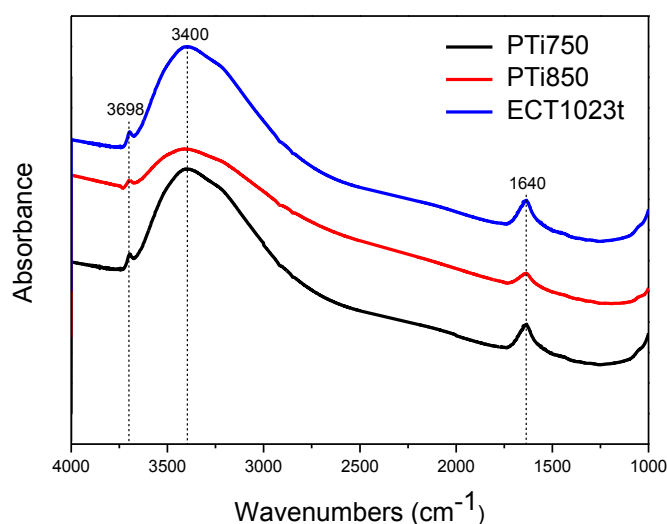


Figure V.8 : Spectres IRTF des photocatalyseurs après interaction avec l'eau.

III.3. Analyse par diffraction des rayons X

Dans le but d'identifier les formes cristallines de TiO₂ dans les photocatalyseurs étudiés, une analyse DRX a été effectuée (figure V.9). Les diffractogrammes de P25 et ECT1023t montrent l'existence de TiO₂ sous forme de l'anatase et de rutile. Dans le cas des photocatalyseurs nanocomposites, le rutile apparait seulement dans PTi750 et PTi850. Même résultat a été trouvé par Araña et al [175] où le rutile est identifié à des températures de calcination élevées (700 °C, 750 °C et 800 °C). Quelque soit le photocatalyseur nanocomposite, les pics caractéristiques de la phase argileuse ont été identifiés en faisant appel aux diffractogrammes de l'argile brute et de l'argile calcinée à la même température à laquelle le nanocomposite est calciné.

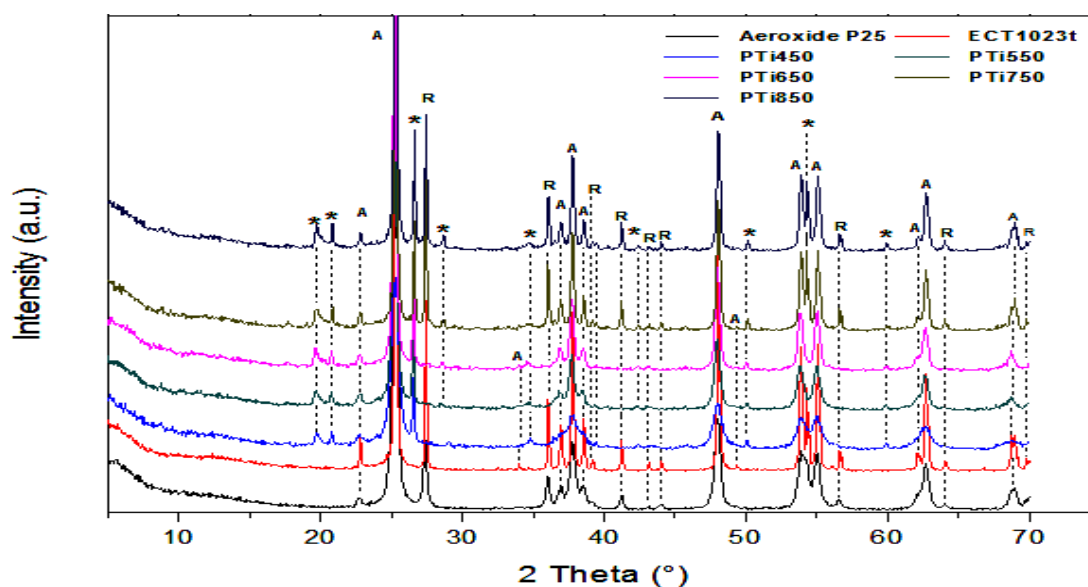


Figure V.9 : Diffractogrammes des photocatalyseurs non dopés ((R : rutile ; A : anatase ; * : pics caractéristiques de l'argile).

Les diffractogrammes des photocatalyseurs dopés par l'argent présentés dans la figure V.10 montrent les mêmes pics identifiés avant le dopage. On note aussi que les pics caractéristiques des particules d'argent et ses oxydes ne sont pas identifiés.

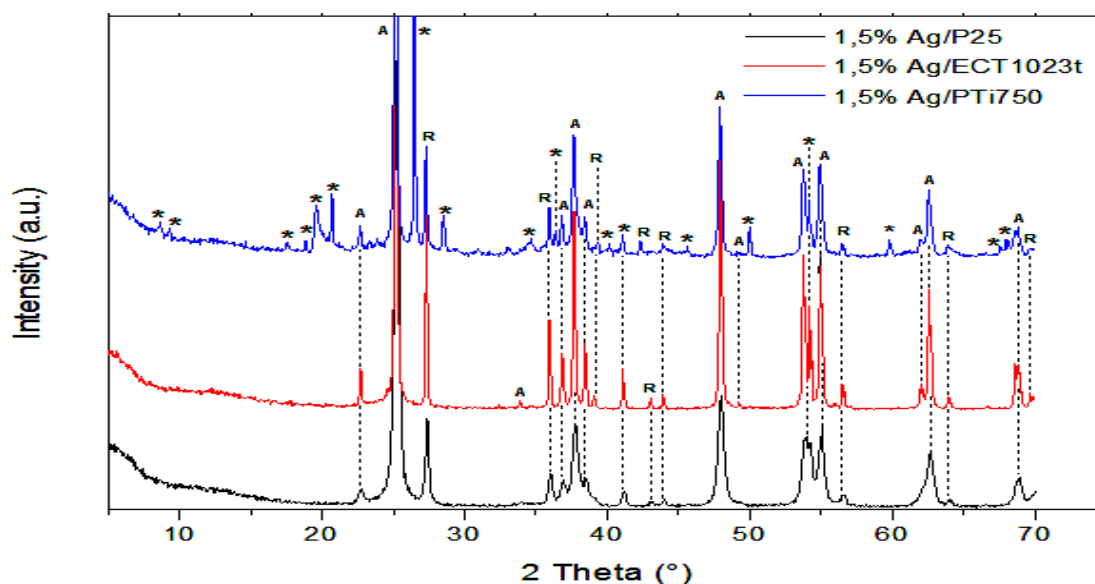


Figure V.10 : Diffractogrammes des photocatalyseurs dopés (R : rutile ; A : anatase ; * : pics caractéristiques de l'argile).

A l'aide de même analyse DRX, nous avons calculé la composition massique de deux formes de TiO₂ et leur taille des particules correspondante (tableau V.2). Pour les photocatalyseurs nanocomposites, on constate que la taille des particules, soit pour l'anatase ou soit pour le rutile, augmente avec la température de calcination. On note également leur diminution après le dopage par l'argent.

Tableau V.2 : Composition massique et taille des particules des photocatalyseurs.

| Photocatalyseurs | Composition massique (%) | | Taille des particules (nm) | |
|------------------|--------------------------|--------|----------------------------|--------|
| | Anatase | Rutile | Anatase | Rutile |
| PTi450 | 61,6 | - | 13,7 | - |
| PTi550 | 62,1 | - | 19,1 | - |
| PTi650 | 62,7 | - | 25,5 | - |
| PTi750 | 52,23 | 10,67 | 35,5 | 60,8 |
| PTi850 | 51,78 | 10,92 | 35,8 | 62,8 |
| ECT1023t | 89,44 | 10,56 | 57,5 | 86,5 |
| Aeroxide P25 | 80,03 | 19,97 | 22,1 | 24,8 |
| 1,5%Ag/PTi750 | 49,58 | 12,38 | 19,3 | 61,7 |
| 1,5%Ag/ECT1023t | 84,75 | 13,87 | 25,8 | 83,7 |
| 1,5%Ag/P25 | 77,87 | 20,78 | 18,9 | 23,6 |

III.4. Analyse par spectrométrie photoélectronique X

Afin de déterminer l'état d'oxydation du métal Ag contenant dans les photocatalyseurs dopés, une analyse XPS a été effectuée en considérant l'orbitale atomique 3d (figure V.11). Les spectres XPS montrent deux pics qui caractérisent les orbites 3d_{5/2} et 3d_{3/2}. Pour les trois matériaux, la différence d'énergie entre 3d_{5/2} et 3d_{3/2} est d'environ 6 eV, ce qui implique que l'argent dopé est de forme Ag⁰ [187-189].

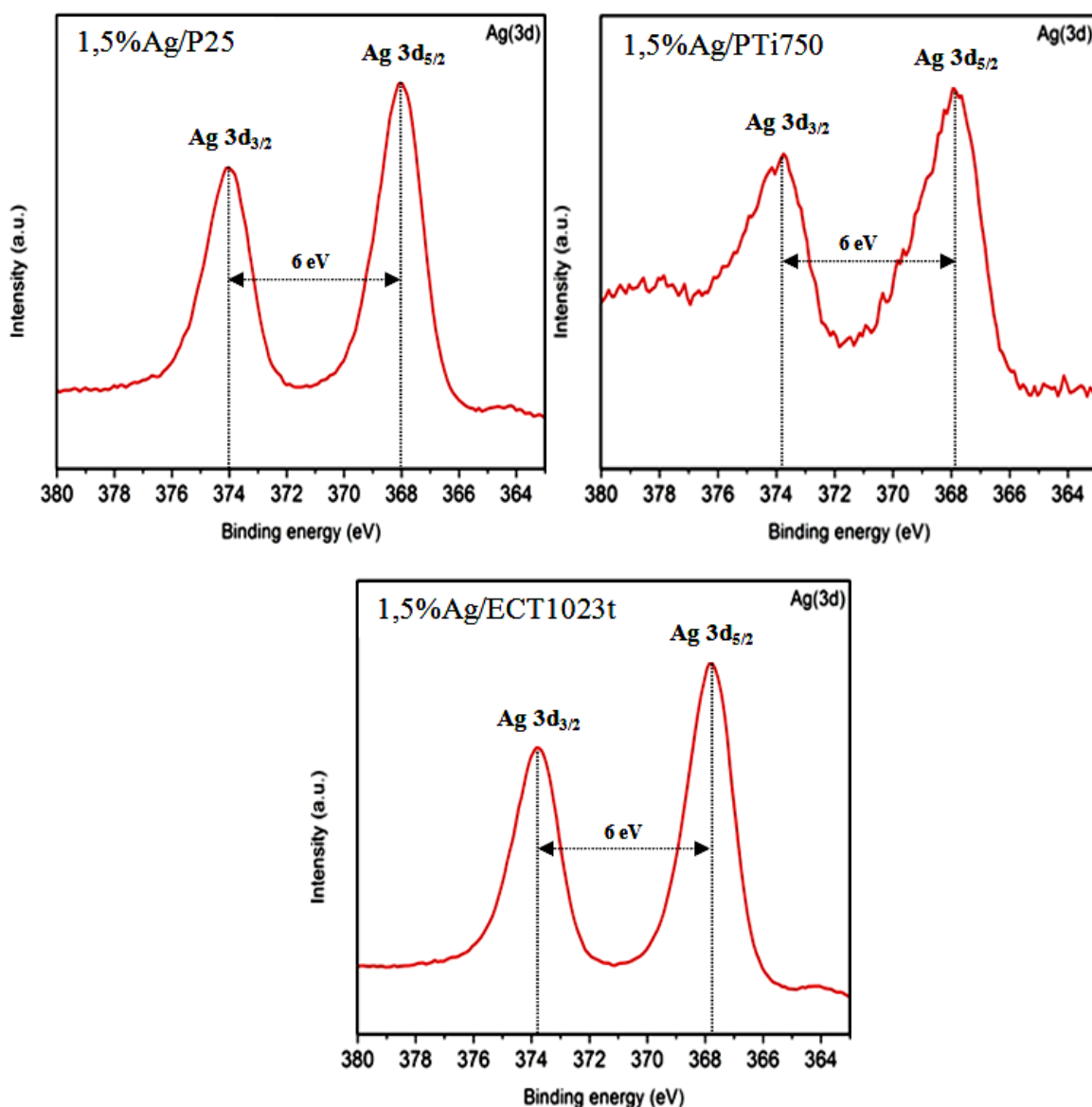


Figure V.11 : Spectres XPS des photocatalyseurs dopés.

III.5. Mesure de la surface spécifique par la méthode de BET

Les surfaces spécifiques des photocatalyseurs synthétisés sont regroupées dans le tableau V.3. En ce qui concerne les photocatalyseurs nanocomposites, on constate que la surface spécifique diminue en augmentant la température de calcination qui peut être due à la

diminution de la taille des particules d'anatase et de rutile. On remarque aussi la diminution de la surface spécifique des photocatalyseurs après le dopage par le métal Ag, cela est dû à l'insertion des particules métalliques dans les pores.

Tableau V.3 : Surfaces spécifiques des photocatalyseurs.

| Photocatalyseurs | Surface Spécifique |
|------------------|--------------------|
| PTi450 | 49,12 |
| PTi550 | 27,08 |
| PTi650 | 18,45 |
| PTi750 | 16,58 |
| PTi850 | 12,74 |
| ECT1023t | 18,3 |
| Aeroxide P25 | 52 |
| 1,5% Ag/PTi750 | 12,16 |
| 1,5% Ag/ECT1023t | 10,28 |
| 1,5% Ag/P25 | 48,76 |

III.6. Analyse chimique élémentaire EDAX

L'analyse chimique élémentaire EDAX couplé au MET (figures V.12) montre que le pourcentage fixé du métal Ag à la surface des photocatalyseurs est très proche à la valeur 1,5% ce qui implique qu'il n'y a pas une perte importante du métal lors de la photodéposition.

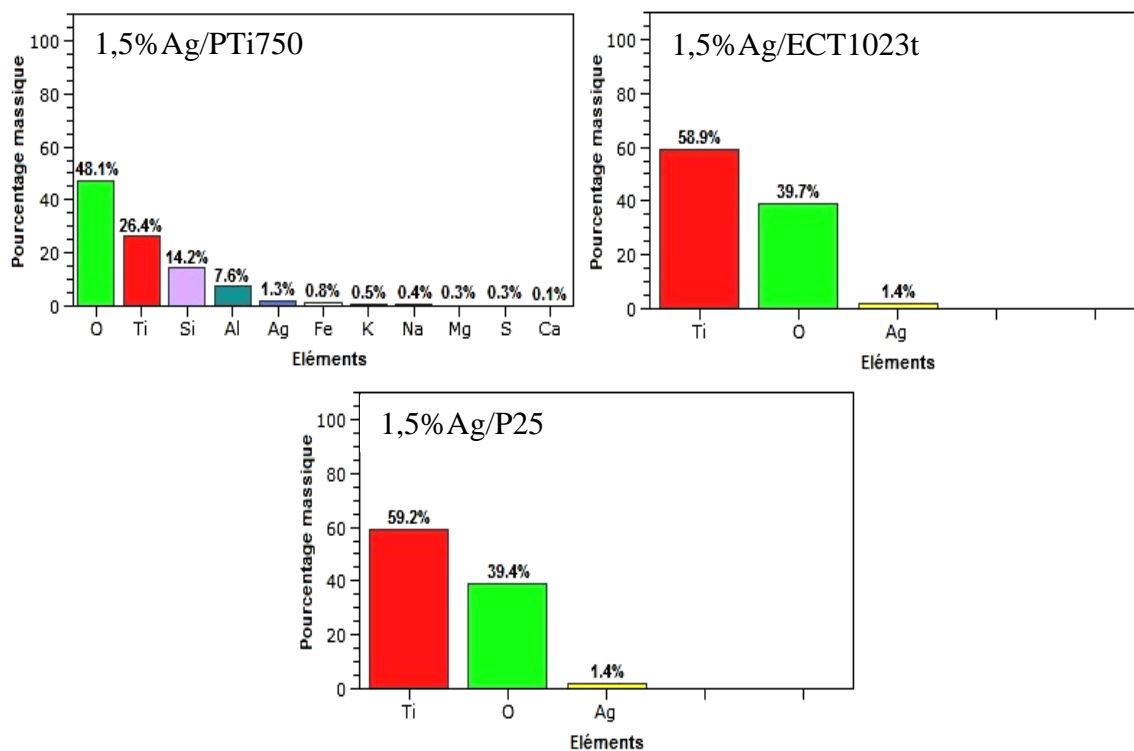


Figure V.12 : Analyse EDAX des photocatalyseurs dopés.

IV. Tests photocatalytiques

IV.1. Activité photocatalytique des photocatalyseurs avant dopage

La masse du photocatalyseur dans cette expérience a été fixée à 1 g.L⁻¹. Avant de tester les photocatalyseurs, une étude d'adsorption pendant une heure a été effectuée (figure V.13) sans irradiation. On remarque que le temps suffisant pour atteindre l'équilibre varie entre 25 min et 30 min. L'Aeroxide P25 présente un faible pourcentage d'adsorption (0,9%) et le PTi650 présente le plus grand pourcentage d'adsorption (16,3%), cela peut être expliqué par la proportion qu'il contient d'argile (37,3%). Le temps pour éliminer le phénomène d'adsorption est fixé à 30 min pour tous les photocatalyseurs.

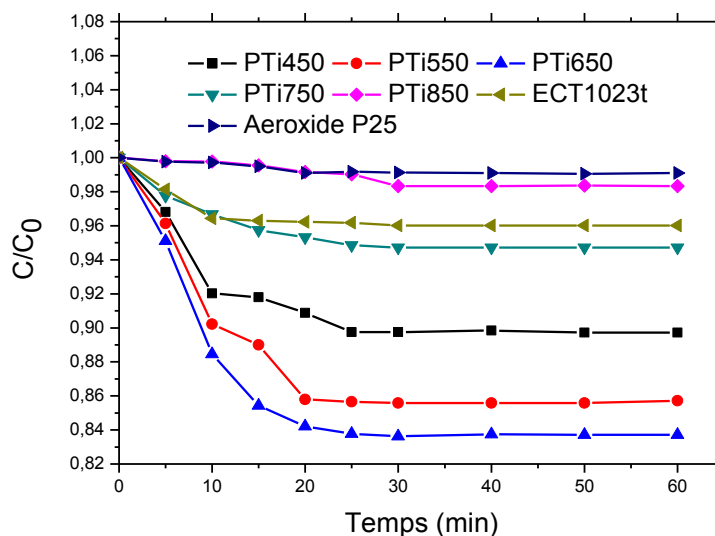


Figure V.13 : Etude d'adsorption du phénol avant irradiation.

D'après la figure V.14, on remarque que ECT1023t est plus actif que P25. Dans le cas des photocatalyseurs nanocomposites, on note que la dégradation du phénol augmente avec la température de calcination jusqu'à la température 850 °C dont l'activité diminue. Le photocatalyseur nanocomposite PTi750 est le plus actif parmi les photocatalyseurs étudiés ; le rendement de dégradation atteint 91% avec une minéralisation de 82,3% (figure V.15). C'est pourquoi PTi750 a été sélectionné pour être dopé par l'argent dans la partie ci-après.

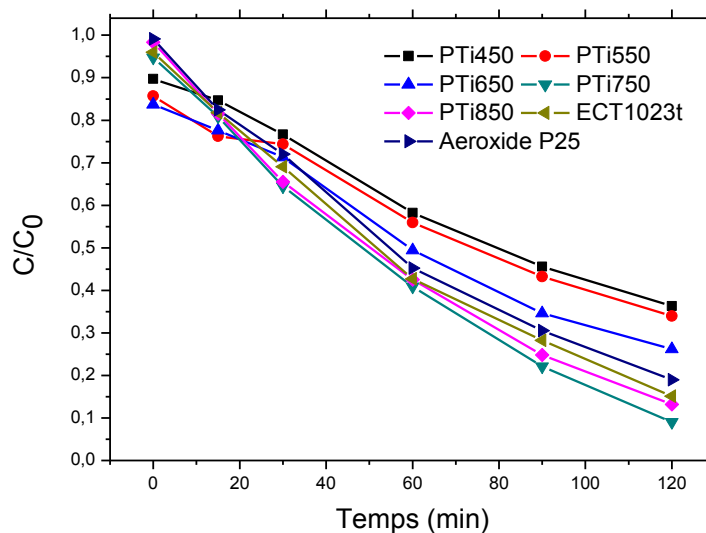


Figure V.14 : Photodégradation du phénol en fonction de type de photocatalyseur.

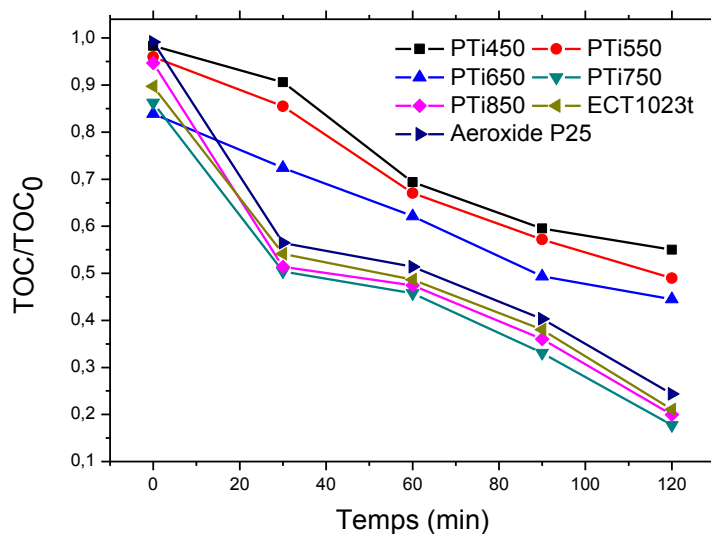


Figure V.15 : Pourcentage de minéralisation du phénol en fonction de type de photocatalyseur.

IV.2. Activité photocatalytique des photocatalyseurs dopés

Les photocatalyseurs dopés ont été testés sous les mêmes conditions qu'avant dopage. Des tests préliminaires de l'adsorption durant 2 h montrent que l'adsorption du phénol sur les trois photocatalyseurs est faible, donc l'irradiation s'est démarrée sans passer par l'étape d'adsorption.

Le dopage par l'argent a fait augmenter le pourcentage de dégradation du phénol et sa minéralisation (figure V.16) pour les trois photocatalyseurs. L'activité selon le type de photocatalyseur est donnée selon l'ordre suivant : 1,5%Ag/PTi750 > 1,5%Ag/ECT1023t > 1,5%P25. Le dopage de PTi750 par l'argent a fait augmenter le pourcentage de dégradation de 91% à 94,1% et la minéralisation de 80,5% à 82,3%.

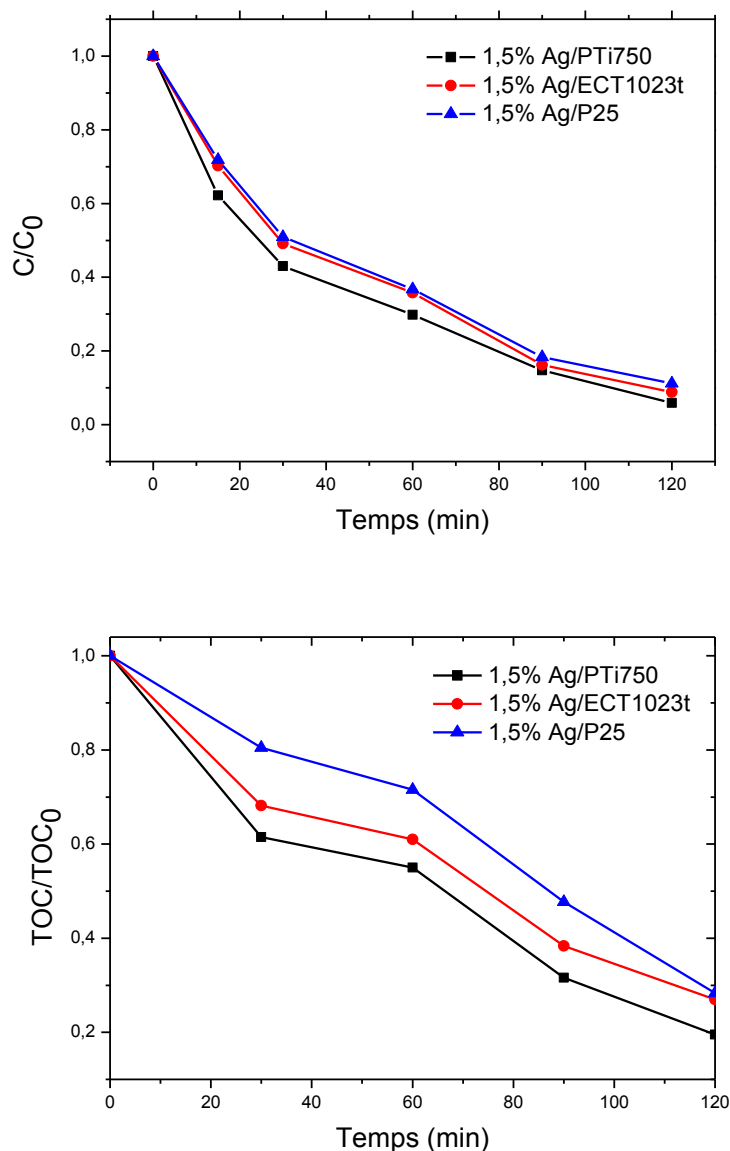


Figure V.16 : Effet de dopage par l'argent sur l'activité catalytique des photocatalyseurs.

IV.2.1. Effet des paramètres physicochimiques

IV.2.1.1. Effet du pH

Le pH est le facteur le plus influent sur le processus de photocatalyse par le système UV/TiO₂. Pour cette raison, des expériences ont été réalisées afin de trouver une valeur optimale du pH en présence de 1 g.L⁻¹ de chaque photocatalyseur et pendant 2 h de réaction (figure V.17).

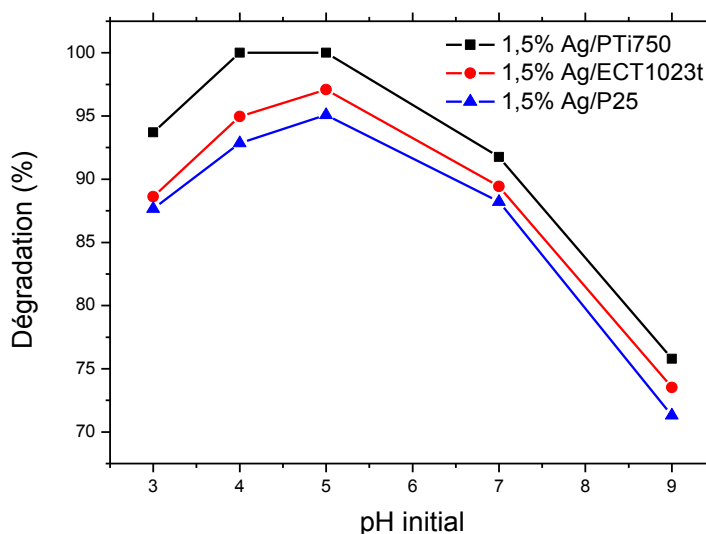


Figure V.17 : Effet du pH sur la photodégradation du phénol.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec une solution à pH = 5 pour 1,5%Ag/P25 et 1,5%Ag/ECT1023t et à pH comprise entre 4 et 5 pour 1,5%Ag/PTi750. Ce dernier photocatalyseur présente une meilleure activité photocatalytique à pH optimum dont la dégradation est totale.

IV.2.1.2. Effet de la concentration du H₂O₂

Pour mettre en évidence le rôle des radicaux OH[•] dans la dégradation du phénol, nous avons réalisé des tests photocatalytiques en présence de H₂O₂ considéré comme agent générateur de ces radicaux.

L'influence de la concentration du H₂O₂ sur l'activité photocatalytique de TiO₂ pour la photodégradation du phénol est étudiée en faisant varier la concentration du H₂O₂ de 4 mmol.L⁻¹ à 20 mmol.L⁻¹ (figure V.18). Quelque soit le type de photocatalyseur, le pourcentage de dégradation du phénol augmente avec la concentration de H₂O₂ jusqu'à la valeur de 10 mmol.L⁻¹. L'accroissement de dégradation dans l'intervalle 4 - 10 mmol.L⁻¹ peut être attribué à une augmentation de la concentration des radicaux OH[•] à la surface de TiO₂ selon l'équation suivante :



La diminution de pourcentage de dégradation lorsque la concentration en H₂O₂ dépasse 10 mmol.L⁻¹ est due à la concentration en O₂ qui devient importante après production

d'un excès des radicaux OH[•]. Les réactions qui peuvent expliquer ce mécanisme sont les suivantes :

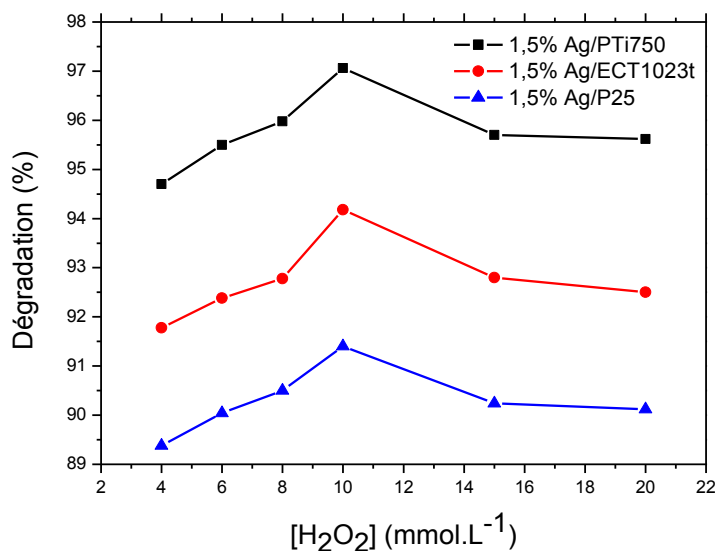


Figure V.18 : Effet de la concentration du H₂O₂ sur la photodégradation du phénol.

IV.2.1.3. Effet de la masse du photocatalyseur

Pour optimiser la masse du photocatalyseur nécessaire pour l'absorption des photons émis par la lampe, la cinétique de dégradation photocatalytique du phénol est effectuée pour différentes masses du photocatalyseur allant de 0,5 à 3 g.L⁻¹ à une concentration en substrat de 50 mg.L⁻¹.

Le pourcentage de dégradation est directement proportionnel à la masse du photocatalyseur (figure V.19). Quelque soit le type de photocatalyseur, le pourcentage de dégradation atteint un sommet correspondant à une masse limite en photocatalyseur. La valeur limite pour 1,5%Ag/PTi750 est de 1,5 g.L⁻¹ et pour les deux autres, la valeur limite est de 2 g.L⁻¹. Cette valeur limite dépend de la géométrie et des conditions de fonctionnement du photoréacteur. Ce phénomène est interprété par le fait que, à la quantité limite de photocatalyseur, toutes les particules sont photoactivées. Pour des quantités plus élevées de photocatalyseur, la vitesse de dégradation diminue à cause de la saturation de l'absorption des photons ou par la perte de lumière par diffusion.

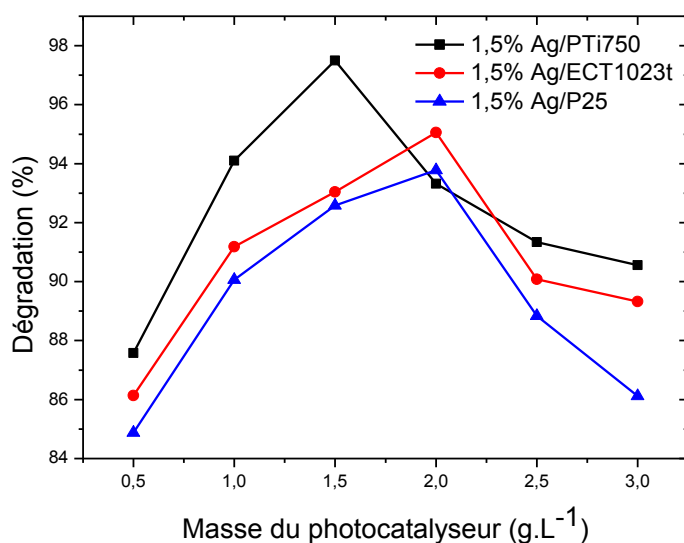


Figure V.19 : Effet de la masse du photocatalyseur sur la photodégradation du phénol.

IV.2.2. Activité photocatalytique aux conditions limites

Les photocatalyseurs dopés ont été testés sous les conditions optimums regroupées dans le tableau suivant :

Tableau V.4 : Conditions limites des paramètres physicochimiques.

| Photocatalyseur | Conditions limites | | |
|------------------|--------------------|----------------------------|--|
| | pH | Masse (g.L ⁻¹) | [H ₂ O ₂] (mmol.L ⁻¹) |
| 1,5% Ag/PTi750 | 5 | 1,5 | 10 |
| 1,5% Ag/P25 | 5 | 2 | 10 |
| 1,5% Ag/ECT1023t | 5 | 2 | 10 |

Les évolutions de pourcentage de dégradation et de minéralisation sont représentées dans la figure V.20. On remarque que le processus de photodégradation est très rapide dans les premiers 15 min. Après 90 min de réaction on constate que le phénol est totalement dégradé pour les trois types de photocatalyseurs. En présence de photocatalyseurs 1,5%Ag/PTi750, 1,5%Ag/ECT1023t et 1,5%Ag/P25, la minéralisation atteint 86%, 79% et 76% respectivement.

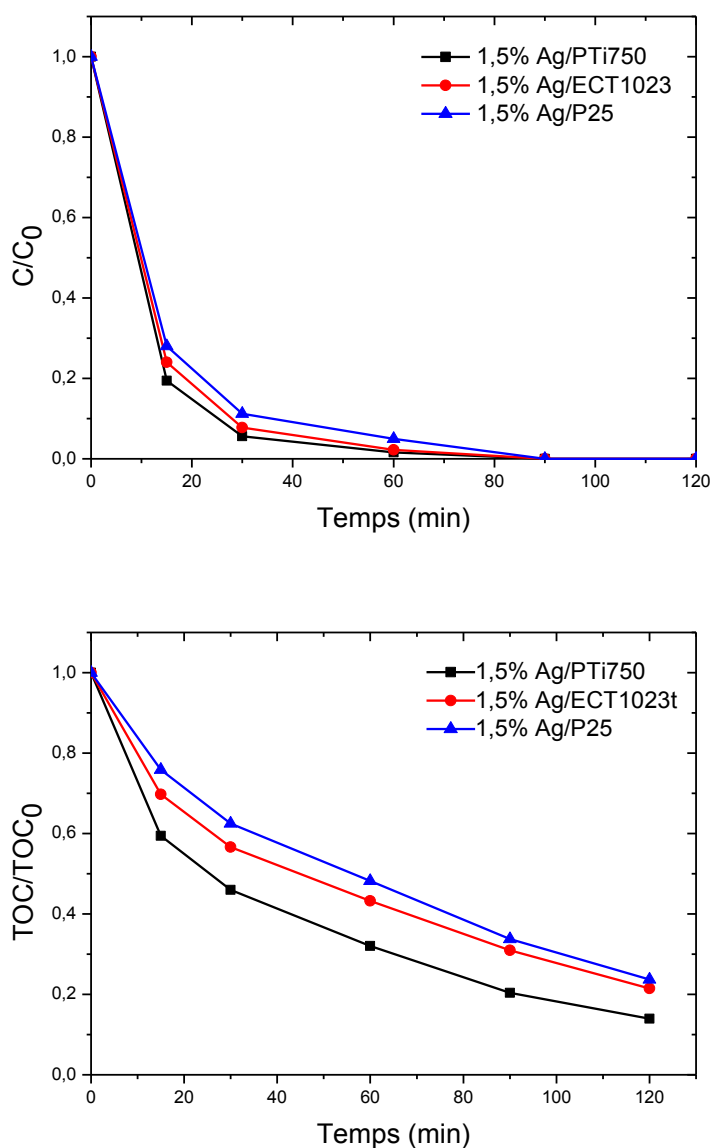


Figure V.20 : Evolution de l'activité photocatalytique des photocatalyseurs dopés sous les conditions optimales.

La figure V.21 illustre l'évolution de l'inhibition de luminescence de la bactérie *Vibrio Fischeri*. Les résultats montrent que la solution phénolique est ne peut être non toxique qu'après 90 min dans le cas de 1,5%Ag/PTi750 et 1,5%Ag/ECT1023t, et après 2 h dans le cas de 1,5%Ag/P25.

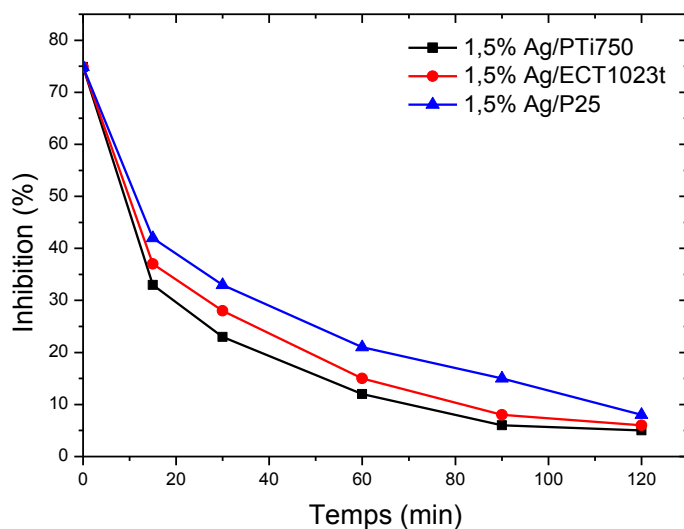


Figure VI.21 : Evolution de l'inhibition de luminescence de la bactérie *Vibrio Fischeri* durant la photodégradation du phénol sous les conditions optimales.

IV.2.3. Cycles de réutilisation

Après chaque test photocatalytique, le photocatalyseur est réutilisé sous les conditions optimales après filtration, lavage et séchage. La figure V.22 illustre les résultats obtenus pour cinq cycles de réutilisation. On remarque que les photocatalyseurs n'ont pas perdu leur activité photocatalytique d'une façon notable ; le pourcentage de dégradation est d'environ 94,4% en présence de photocatalyseur 1,5%Ag/PTi750 après cinq utilisations.

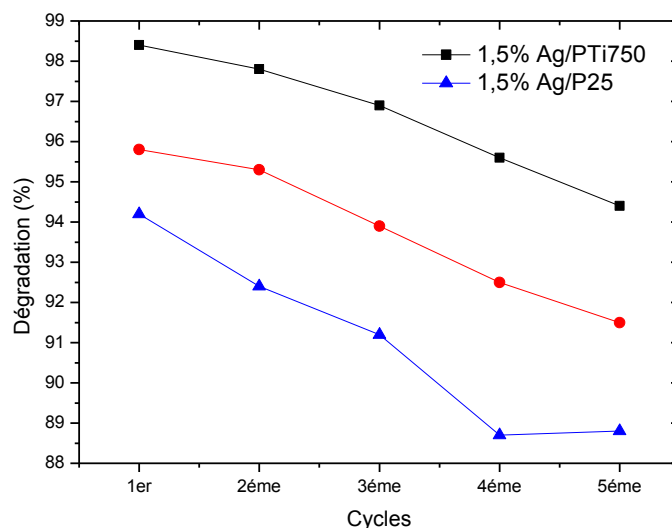


Figure V.22 : Cycles de réutilisation des photocatalyseurs dopés.

Conclusion

Ce chapitre a concerné la synthèse par voie sol-gel des photocatalyseurs, nanocomposites pyrophyllite-TiO₂ et ECT1023t, et leurs tests photocatalytiques sous illumination UV sur la dégradation du phénol en comparaison avec le TiO₂ commerciale Aeroxide P25.

Les résultats exposés dans ce chapitre montrent les points suivants :

- La synthèse par voie sol-gel des photocatalyseurs est efficace sur la base des résultats de caractérisation obtenus.
- La température de calcination 750 °C est optimale pour obtenir un photocatalyseur nanocomposite PTi750 (52,23% anatase, 10,67% rutil) plus actif que ECT1023t (89,44% anatase, 10,56% rutil) et Aeroxide P25 (80,03% anatase, 21,97% rutil).
- Le traitement photocatalytique en présence de 1 g.L⁻¹ de 1,5%Ag/PTi750 ($S_{\text{BET}} = 12,16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $E_g = 3,12 \text{ eV}$), le plus actif parmi les photocatalyseurs dopés par l'argent, montre qu'une solution de phénol de concentration 50 mg.L⁻¹ peut se dégrader totalement à pH = 5 et à [H₂O₂] = 10 mmol.L⁻¹ après 90 min de réaction avec un faible taux de toxicité.
- Les photocatalyseurs dopés montrent une activité photocatalytique relativement importante pour cinq cycles de réutilisation.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Notre travail avait comme objectif principal la valorisation d'une pyrophyllite naturelle marocaine (PB) dans l'élimination du phénol en milieu aqueux par adsorption et deux procédés d'oxydation avancés, oxydation en voie humide catalysée (OVHC) par l'eau oxygénée et photocatalyse par le système UV/TiO₂. Cette argile a été utilisée comme : adsorbant, support catalytique pour préparer des catalyseurs hétérogènes par imprégnation et matériau de départ pour préparer des photocatalyseurs nanocomposites par voie sol-gel. Les matériaux étudiés ont été caractérisés par des diverses techniques d'analyses : MEB, MET, DRX, FRX, IRTF, BET, XPS, DRS, ATG-DSC.

D'après ses analyses physicochimiques correspondantes, l'argile PB est un phyllosilicate composé en majeure partie de la pyrophyllite-2M dont la formule structurale est Al₂(Si₄O₁₀)(OH)₂ associée au quartz. Elle est mésoporeuse, présente une surface spécifique BET de 6,58 m².g⁻¹ et des pores de volume 0,034 cm³.g⁻¹ et de diamètre moyen 19,05 nm.

Les résultats obtenus de l'étude de l'adsorption du phénol (C₀ = 40 mg.L⁻¹) sur l'argile PB ont montré que l'abattement peut atteindre 58%, une capacité d'adsorption de 11,6 mg.g⁻¹, sous les conditions limites des paramètres physicochimiques (pH, température, masse d'adsorbant et vitesse d'agitation). L'utilisation de l'argile traitée par l'acide chlorhydrique (PT), de surface spécifique BET de 9,14 m².g⁻¹, a permis une augmentation de taux d'abattement jusqu'à 71%, une capacité d'adsorption de 14,2 mg.g⁻¹. L'étude thermodynamique de l'adsorption du phénol sur les adsorbants PB et PT confirme qu'elle est de nature physique. En outre, le traitement thermique des deux adsorbants indique qu'ils sont pratiquement réutilisables pour quatre tests d'adsorption.

Le traitement alcalin de l'argile PT en utilisant NaOH comme réactif minéralisant est efficace pour synthétiser une zéolite hydroxysodalite mésoporeuse Na₈[AlSiO₄]₆(OH)₂.4H₂O (PZ) bien cristallisée que nous avons pu la confirmer à travers différentes analyses physicochimiques. Elle présente une surface spécifique BET de 19,56 m².g⁻¹ et des pores de volume 0,056 cm³.g⁻¹ et de diamètre moyen 13,11 nm.

L'argile PB et la zéolite PZ ont été utilisées comme supports catalytiques et le cuivre et le cobalt comme phases actives dans la préparation des catalyseurs hétérogènes par imprégnation. Les catalyseurs étudiés ont montré une bonne fixation et dispersion de la phase métallique. La dégradation du phénol par H₂O₂ en présence de catalyseurs 2,5%Co/PB,

2,5%Co/PZ, 2,5%Cu/PB et 2,5%Cu/PZ dépend de la concentration en H_2O_2 , de la température, de la masse du catalyseur et du pH. Le PZ et le cuivre sont plus performants comme support catalytique et phase active respectivement.

Par la méthodologie des plans d'expériences, plan CCD, nous avons optimisé les paramètres physicochimiques ($[H_2O_2]$, température et masse du catalyseur) influençant l'oxydation du phénol en présence de 2,5%Cu/PZ et 2,5%Co/PZ à pH = 3. Durant 4h40min de réaction, sous les conditions optimales, le phénol ($C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$) peut se dégrader totalement par le système H_2O_2 -2,5%Co/PZ. Le système H_2O_2 -2,5%Cu/PZ a montré une bonne performance devant le système H_2O_2 -2,5%Co/PZ, il peut dégrader le phénol totalement dans 4 h avec une minéralisation de 87,73%. Dans les deux systèmes, les solutions traitées sont non toxiques selon le test d'inhibition de la luminescence de la bactérie *Vibrio Fischeri*. Par dosage du métal dissous, nous avons pu confirmer que l'oxydation n'était pas due au relargage métallique, la réaction d'oxydation se passe essentiellement en phase hétérogène.

Nous avons synthétisé et caractérisé des photocatalyseurs nanocomposites argile-TiO₂ par voie sol-gel. Le photocatalyseur PTi750 (52,23% anatase, 10,67% rutile) de surface spécifique BET de $12,16 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, dont la température de calcination est 750 °C, est le plus actif parmi les photocatalyseurs étudiés dans la photodégradation du phénol sous irradiation UV.

Le dopage des photocatalyseurs par l'argent a un effet positif sur leur activité photocatalytique. La photodégradation du phénol ($C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$) en présence de 1,5%Ag/PTi750 (PTi750 dopé par 1,5% d'argent, $S_{\text{BET}} = 16,58 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) dépend des paramètres physicochimiques :

- Le pH initial a une influence significative sur l'augmentation de pourcentage d'élimination du phénol. Le pH optimum trouvé est compris entre 4 et 5.
- Nous avons bien mis en évidence le rôle de la concentration initiale en H_2O_2 sur l'évolution de photodégradation du phénol. Les résultats obtenus indiquent que 10 mmol.L^{-1} constitue la valeur limite.
- Par ailleurs, une étude de l'effet de la masse du photocatalyseur sur la photodégradation nous a permis de conclure que le pourcentage de dégradation du phénol est directement proportionnel à la masse du catalyseur. Les résultats obtenus indiquent qu'une suspension de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ du photocatalyseur représente une masse limite.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le test photocatalytique des photocatalyseurs dopés sous les paramètres physicochimiques limites montre une photodégradation plus rapide du phénol. La photodégradation du phénol en présence de 1,5%Ag/PTi750 est totale après 90 min d'irradiation et permet une minéralisation de 86%. Le test de l'inhibition de luminescence de la bactérie *Vibrio Fescheri* montre que la solution traitée est non toxique. Par ailleurs, une étude de stabilité de 1,5%Ag/PTi750 montre qu'il est pratiquement stable pour cinq cycles de réutilisation.

On peut conclure que l'utilisation de l'argile pyrophyllite comme matériau alternatif dans le traitement du phénol par adsorption et procédés d'oxydation avancés (OVHC et photocatalyse) s'avère adéquate, vu les résultats obtenues d'une part, et d'autre part son abondance dans la nature et par conséquent son faible coût.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] C. Crecchio, P. Ruggiero, M.D.R. Pizzigallo, Polyphenol oxidases Immobilized in Organic Gels: Properties and Applications in the Detoxification of Aromatic Compounds. *Biotechnolo Bioeng*, 48 (1993) 585-591.
- [2] J. Shao, H. Ge, Y. Yang, Immobilization of Polyphenol Oxidase on Chitosan-SiO₂ Gel for Removal of Aqueous Phenol, *Biotechnol Lett*, 29 (2007) 901-905.
- [3] I. Keisuke, Characterisation of Tyrosinase for the Treatment of Aqueous Phenols, Thèse de doctorat, Université McGill, Montreal, 1999
- [4] A.Y. Okasha, G. H. Ibrahim, Phenol Removal from Aqueous Systems by Sorption of Using Some Local Waste Materials, *EJEAF Che*, 9 (2010) 796-807.
- [5] S.D. Kumar, V.M. Subbaiah, A.S. Reddy, A. Krishnaiah, Biosorption of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions onto Chitosan-abrus Precatorius Blended Beads, *J Chem Technol Biotechnol*, 84 (2009) 972-981.
- [6] M.T. Uddin, M.S. Islam, M.Z. Abedin, Adsorption of Phenol from Aqueous Solution by Water Hyacinth Ash, *J. Eng. Appl. Sci*, 2 (2007) 11-17.
- [7] J. Yan, W. Jianping, B. Jing, W. Daoquan, H. Zongding, Phenol Biodegradation by the Yeast *Candida Tropicalis* in the Presence of m-cresol, *Biochem. Eng. J*, 29 (2006) 227-234.
- [8] P. Kumaran, Y.L. Paruchuri, Kinetics of Phenol Biotransformation, *Water Res*, 31 (1996) 11-22.
- [9] G.B Seetharam, B.A. Saville, Degradation of Phenol using Tyrosinase Immobilized on Siliceous Supports, *Water Res*, 37 (2003) 436-440.
- [10] K. Ikehata, J.A. Nicell, Characterization of Tyrosinase for the Aqueous Phenols, *Bioresource Technol*, 74 (2000) 191-199.
- [11] J.V. Bevilaqua, M.C Cammarota, D.M.G, Freire, Jr G.L. Sant'Anna, Phenol Removal through Combined Biological and Enzymatic Treatments, *Braz. J. Chem. Eng*, 19 (2002) 151-158.
- [12] L. Seung-Goo, H. Seung_Pyo, S. Moon-Hee, Removal and Bioconversion of Phenol in Wastewater by a Thermostable β -tyrosinase, *Enzyme Microb Tech*, 19 (1996) 374-377.

- [13] F. Gandía-Herrero, M. Jiménez-Atiénzar, J. Cabanes, F. Garcia-Carmona, J. Escribano, Evidence for a Common Regulation in the Activation of a Polyphenol Oxidase by Trypsin and Sodium Dodecyl Sulfate, *Biol Chem*, 386 (2005) 601-607.
- [14] R. Aravindhnan, J.R. Rao, B.U. Nair, Application of a Chemically Modified Green Macro Alga as a Biosorbent for Phenol Removal, *J. Environ. Manage*, 90 (2009) 1877-83.
- [15] H. Sadki, K. Ziat, M. Saidi, Adsorption d'un Colorant Cationique d'un Milieu Aqueux sur une Argile Locale Activée, *J. Mater. Environ. Sci*, 5 (2014) 2060-2065.
- [16] I.H. Dakhil, Removal of Phenol from Industrial Wastewater Using Sawdust. *Res. Inventy: Int. J. Eng. Sci*, 3 (2013) 25-31.
- [17] J.C. Steffens, E. Harel, M.D. Hunt, P. Thipyapong, In *Polyphenols 96*, Eds: J. Vercauteren, C. Chèze, J. Triaud, INRA, Paris, France, 1998.
- [18] S. Jolivet, N. Arpin, H.J. Wichers, G. Pellon, Agaricus Bisporus Browning: A Review, *Mycol. Res*, 102 (1998) 1459-1483.
- [19] J. Sheng, Y. Xie, Y. Zhou, Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution on Pyrophyllite. *App Clay Sci*, 46 (2009) 422-424.
- [20] A. Gücek , S. Şener, S. Bilgen, M.A. Mazmançı. Adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyes on pyrophyllite from aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci*, 286 (2005) 53-60.
- [21] A. M. Scheidegger, G. M. Lamble, D. L. Sparks, Investigation of Ni Sorption on Pyrophyllite: An XAFS Study. *Environ. Sci. Technol*, 30 (1996) 548-554.
- [22] K. Rai, A. Maheshwari, Removal of pollutants from Industrial Effluents Using Plastic Clay and Pyrophyllite. *Asian J. Chem*, 14(2002)739-745.
- [23] S. Saxena, M. Prasad, S.S. Amritphale, N. Chandra, Adsorption of cyanide from aqueous solutions at pyrophyllite surface. *SEPAR PURIF TECHNOL*, 24 (2001) 263-270.
- [24] R. Keren, P. R. Grossl, D. L. Sparks, Equilibrium and Kinetics of Borate Adsorption-Desorption on Pyrophyllite in Aqueous Suspensions. *Soil Sci. Soc. Am. J*, 58 (1994) 1116-1122.
- [25] *Technique de l'Ingénieur : L'éditeur technique et scientifique de référence*, Réf : J3492, 2000.

- [26] G. Libralato, A. Volpi Ghirardini, F. Avezzi, Seawater Ecotoxicity of Monoethanolamine, Diethanolamine and Triethanolamine, *J. Hazard. Mater.*, 153 (2008) 928-936.
- [27] E. Poulin, J-F. Blais, G. Mercier, Transformation of Red Mud from Aluminium Industry into a Coagulant for Wastewater Treatment, *Hydrometallurgy*, 92 (2008) 16-25.
- [28] *Technique de l'Ingénieur : L'éditeur technique et scientifique de référence*, Réf: G1170, 2000.
- [29] *Technique de l'Ingénieur : L'éditeur technique et scientifique de référence*, Réf: C5199, 2000.
- [30] *Technique de l'Ingénieur : L'éditeur technique et scientifique de référence*, Réf: G1171, 2000.
- [31] W.M. Throop, Alternative Methods of Phenol Wastewater Control, *J. Hazard. Mater.*, 1 (1975/1977) 319-329.
- [32] M. Panizza, G. Cerisola, Removal of Organic Pollutants from Industrial Wastewater by Electrogenerated Fenton's Reagent, *Water. Res.*, 35 (2001) 3987-3992.
- [33] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery, *Catal. Today*, 53 (1999) 51-59.
- [34] B. Kasprzyk-Hordern, M. Ziólek, J. Nawrocki, Catalytic Ozonation and Methods for Enhancing Molecular Ozone Reactions in Water Treatment, *Appl. Catal. B: Environ.*, 46 (2003) 639-669.
- [35] P.R. Gogate, A.B. Pandit, A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions, *Adv. Environ. Res.*, 8 (2004) 501-551.
- [36] H.J.H. Fenton, Oxidation of Tartaric Acid in the Presence of Iron, *J. Chem. Soc. Trans.*, 65 (1894) 899-910.
- [37] C. Walling, Fenton's Reagent Revisited, *Acc. Chem. Res.*, 8 (1975) 125-131.
- [38] J.J. Pignatello, Dark and Photoassisted Fe³⁺ Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, 26 (1992) 944-951.
- [39] F.J. Rivas, S.T. Kolaczowski, F.J. Beltrán, D.B. McLurgh, Development of a Model for the Wet Air Oxidation of Phenol Based on a Free Radical Mechanism, *Chem. Eng. Sci.*, 53 (1998) 2575-2586.

- [40] A. Sadana, J.R. Katzer, Involvement of Free Radicals in the Aqueous-Phase Catalytic Oxidation of Phenol Over Copper Oxide, *J. Catal.*, 35 (1974) 140-152.
- [41] A. Pintar et J. Levec, Catalytic Oxidation of Organics in Aqueous Solutions: I. Kinetics of Phenol Oxidation, *J. Catal.*, 135 (1992) 345-357.
- [42] J. De Laat, H. Gallard, Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Fe (III) in Homogeneous Aqueous Solution: Mechanism and Kinetic Model, *Environ. Sci. Technol.*, 33 (1999) 2726-2732.
- [43] J. Kiwi, C. Pulgarin, P. Peringer, M. Gratzel, Beneficial Effects of Homogeneous Photo-Fenton Pretreatment Upon the Biodegradation of Anthraquinone Sulfonate in Waste Water Treatment, *Appl. Catal. B: Environ.*, 3 (1993) 85-99.
- [44] Y.S. Ma, C.F. Sung, J.G. Lin, Degradation of Carbofuran in Aqueous Solution by Ultrasound and Fenton Processes: Effect of System Parameters and Kinetic Study, *J. Hazard. Mater.*, 178 (2010) 320-325.
- [45] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review, *Water Res.*, 44 (2010) 2997-3027.
- [46] P. Calza, E. Pelizzetti, K. Mogyorósi, R. Kun, I. Dékány, Size Dependent Photocatalytic Activity of Hydrothermally Crystallized Titania Nanoparticles on Poorly Adsorbing Phenol in Absence and Presence of Fluoride Ion, *Appl. Catal. B: Environ.*, 72 (2007), 314-321.
- [47] G. Cappelletti., C.L. Bianchi., S. Ardizzone, Nano-titania Assisted Photoreduction of Cr(VI): The role of the Different TiO₂ Polymorphs, *Appl. Catal. B: Environ.*, 78 (2008) 193-201.
- [48] M. Haddou, Dégénération de Dérivés de l'Acide Benzoïque par les Procédés d'Oxydation Avancée en Phase Homogène et Hétérogène : Procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III-Paul Sabatier, France, 2010.
- [49] M. Carrier, Élimination des Phytosanitaires par des Procédés d'Oxydation Avancés : Oxydation par Voie Humide Catalysée, Photocatalyse et Sonolyse, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, France, 2007.
- [50] L. Venault, De l'Influence des Ultrasons sur la Réactivité de l'Uranium (U(IV)/U(VI)) et du Plutonium (Pu(III)/Pu(IV)) en Solution Aqueuse Nitrique, Thèse de doctorat, Université Paris XI, Orsay, France, 1997.

- [51] V.S. Mishra, V.V Mahajani, J.B. Joshi, Reviews: Wet Air Oxidation, *Ind. Eng. Chem. Res*, 34 (1995) 2-48.
- [52] A. Cybulski, Catalytic Wet Air Oxidation: Are Monolithic Catalysts and Reactors Feasible?, *Ind. Eng. Chem. Res*, 46 (2007) 4007-4033.
- [53] S. Hamoudi, F. Larachi et A. Sayari, Wet Oxidation of Phenolic Solutions Over Heterogeneous Catalysts: Degradation Profile and Catalyst Behavior, *J. Catal*, 177 (1998) 247-258.
- [54] S. Imamura, Y. Tonomura, M. Terada et T. Kitao, Oxidation of Oxygen Containing Organic Compounds in Water, *Mizu Shori Gigutsu*, 20 (1979) 317-321,.
- [55] W.J. Fisher, Oxidation of Sewage with Air at Elevated Temperatures, *Water Res*, 5 (1971) 187-201.
- [56] J.B. Joshi, Y.T. Shah et S.J. Parulekar, Engineering Aspects of the Treatment of Aqueous Waste Streams, *Indian Chem. Eng*, 37 (1985) 3-37.
- [57] J.R. Portela, E. Nebot et E. Martínez de la Ossa, Kinetic Comparison Between Subcritical and Supercritical Water Oxidation of Phenol, *Chem. Eng. J*, 81 (2001) 287-299.
- [58] F. Stüber, J. Font, A. Fortuny, C. Bengoa et al, Carbon Materials and Catalytic Wet Air Oxidation of Organic Pollutants in Wastewater, *Top. Catal*, 33 (2005) 3-50.
- [59] Q. Zhang, K.T. Chuang, Wet Oxidation of Bleach Plant Effluent: Effects of pH on the Oxidation with or without a Pd/Al₂O₃ Catalyst, *Can. J. Chem. Eng*, 77 (1999) 399-405.
- [60] A. Pintar, M. Besson et P. Gallezot, Catalytic Wet Air Oxidation of Kraft Bleaching Effluents in the Presence of Titania and Zirconia Supported Ruthenium, *Appl. Catal. B: Environ*, 30 (2001) 123-139.
- [61] S. Imamura, Catalytic and Noncatalytic Wet Oxidation, *Ind. Eng. Chem. Res*, 38 (1999) 1743-1753.
- [62] F. Luck, Wet Air Oxidation: Past, Present and Future, *Catal. Today*, 53 (1999) 81-91.
- [63] S. Imamura, I. Fukuda, S. Ishida, Wet Oxidation Catalyzed by Ruthenium Supported on Cerium (IV) Oxides, *Ind. Eng. Chem. Res*, 27 (1988) 718-721.
- [64] G. Busc, S. Berardinelli, C. Resini, L. Arrighi, Technologies for the Removal of Phenol From Fluid Streams: A Short Review of Recent Developments. *J. Hazard. Mater*, 160 (2008) 265-288.

- [65] R. Horch, G. Spilker, G.B. Stark, Phenol Burns and Intoxications, *Burns*, 20(1994) 45-50.
- [66] W. Bruce, M.E. Meek, R. Newhook, Environnement et Santé Canada, Liste des substances d'intérêt prioritaire, Rapport d'évaluation pour le phénol, N°Cat En40-215/45F, ISBN 0-662-84220-0, 2000.
- [67] A. Baulig, A. Pichard, Seuils de Toxicité aigue : Phénol, Rapport d'étude N°06DR058, 2008.
- [68] C. Horn, K. Roy, P. Frank, T. Just, Shock-tube Study on the High-temperature Pyrolysis of Phenol, *Proc. Combust. Inst.*, 27 (1998) 321-328.
- [69] M. Mortier, P. Vansina, B. Gielens, Check-list : Phénol, SPF Emploi, Travail et Concertation Sociale, Direction générale Contrôle du Bien-être au Travail, Division du contrôle des risques chimiques, Réf CRC/CL/0011-F, Version 1.0, 2004.
- [70] A. Pichard, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Phénol, INERIS, INERIS-DRC-01-25590-01DR021, N°2-1, 2005.
- [71] G. Dupuis, Phénols et Quinones, Chimie générale et organique, Lille, France, 2001.
- [72] A. Chemikaliengesetz, Risk Assessment, Phénol, CAS-N°108-95-2, EINECS-N°203-632-7, Dortmund, Allemagne, 2002.
- [73] Fact Sheet on Phenols, BCERC COTC (www.bcer.org/cotc), 2007.
- [74] S.K. Nadavala, K. Swayampakula, V.M. Boddu, K. Abburi, Biosorption of Phenol and o-chlorophenol from Aqueous Solutions on to Chitosan-calcium Alginate Blended Beads, *J. Hazard. Mater.*, 162 (2009) 482-489.
- [75] Health and Safety Guide No. 88: Phenol, IPCS-INCHEM, ISBN 92-4-151088-9, ISSN 0259-7268, World Health Organization, Genève, Suisse, 1994.
- [76] Toxicological Profile for Phenol, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, Géorgie, 2008.
- [77] L. Gianfreda, F. Sannino, M.A. Rao, J-M. Bollag, Oxidative Transformation of Phenols in Aqueous Mixtures, *Water Res.*, 37 (2003) 3205-3215.
- [78] K. Yamada, Y. Akiba, K. Shibuya, A. Kashiwada, K. Matsuda, M. Hirata, Water Purification through Bioconversion of Phenol Compounds by Tyrosinase and Chemical Adsorption by Chitosan Beads, *Biotechnol. Prog.*, 21 (2005) 823-829.

- [79] A. Nuhoglu, B. Yalcin, Modelling of Phenol Removal in a Batch Reactor, *Process Biochemistry*, 40 (2005) 1233-1239.
- [80] G.B. Seetharam, B.A. Saville, Degradation of Phenol Using Tyrosinase Immobilized on Siliceous Supports, *Water Res*, 37 (2003) 436-440.
- [81] A. Namane, Adsorption-biodégradation du Phénol par *Pseudomonas Aeruginosa* Immobilise sur du Charbon Actif en Grains, Thèse de Doctorat, ENP El Harrach, Alger, 2006.
- [82] Les normes européennes, Centre d'information sur l'eau CIEAU (www.cieau.com), France, 2005.
- [83] A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, F. García-Ochoa, Lower Toxicity Route in Catalytic Wet Oxidation of Phenol at Basic pH Using Bicarbonate Media, *Appl. Catal. B: Environ*, 53 (2004) 181-194.
- [84] A. Fortuny, C. Bengoa, J. Font, A. Fabregat, Bimetallic Catalysts for Continuous Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol, *J. Hazard. Mater. B*, 64 (1999) 181-193.
- [85] P.D. Vaidya, V.V. Mahajani, Insight into Heterogeneous Catalytic Wet Oxidation of Phenol Over a Ru/TiO₂ Catalyst, *Chem. Eng. J*, 87 (2002) 403-416.
- [86] A. Santos, P. Yustos, B. Durban et F. Garcia-Ochoa, Catalytic Wet Oxidation of Phenol: Kinetics of the Mineralization Rate, *Ind. Eng. Chem. Res*, 40 (2001) 2773-2781.
- [87] G.W. Brindley, G. Brown, Crystal Structure of Clay Minerals and Their Identification, Mineralogical Society Monograph No. 5, Mineralogical Society, London, 1980.
- [88] R.E. Crim, Clay Mineralogy, MacGraw-Hill Book, New York, 1953.
- [89] S. Caillere, S. Henin, M. Rautueau, Minéarologie des Argiles : Tome I et II, Paris, 1982.
- [90] R. E. White, Principles and Practice of Soil Science: The Soil as a Natural Resource, Wiley-Blackwell, 1999.
- [91] E. Eslinger, D. Peaver, Clay Minerals for Petroleum Geologists and Engineers, SEPM Short course No. 22, Society of Economic Palentologists and Mineralogists, Tulsa, USA, 1988.
- [92] G. Pedro, Pédologie 2, Constituants et Propriétés du Sol, Eds : Ph. Duchaufour, B. Souchier, Masson, Paris, 1994.

- [93] R. C. McKenzie, Soil Components, Vol No. 2: Inorganic Components, Ed: J.E. Gieseking, Spring-Verlag, New York, 1975.
- [94] G.W. Brindley, Discussion and Recommendations Concerning the Nomenclature of Clay Minerals and Related Phyllosilicates, *Clays Clay Miner*, 14 (1996) 17-34.
- [95] R.H.S. Robertson, Industrial uses of Clay Minerals, *Silic. Ind*, 38 (1973) 33-43.
- [96] P.J. Sanchez Soto, J.L. Perez Rodriguez, Características Generales, Propiedades, Yacimientos y Aplicaciones de Pirofilita, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr*, 37 (1998) 359-368.
- [97] J.A. Hriljac, M.M. Eddy, A.K. Cheetham, J.A. Donohue, G.J. Ray, Powder Neutron Diffraction and ²⁹Si MAS NMR Studies of Siliceous Zeolite-Y, *J. Solid State Chem*, 106 (1993) 66-72.
- [98] F. Delprato, J-L. Guth, D. Anglerot, C. Zivkov, Patent No. 8.813.269, ELF AQUITAINE, SNEA, France, 1988.
- [99] F. Delprato, L. Delmotte, J-L. Guth, L. Huve, Synthesis of New Silica-rich Cubic and Hexagonal Faujasites Using Crown-etherbased Supramolecules as Templates, *Zeolites*, 10 (1990) 546-552.
- [100] F. Dognier, J. Patarin, J-L. Guth, D. Anglerot, Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of Silica-rich Faujasite-type Zeolite (FAU) and Its Hexagonal Analog (EMT) Prepared by Using Crown-ethers as Templates, *Zeolites*, 12 (1992) 160-166.
- [101] E.J.P. Feijen, J.L. Lievens, J.A. Martens, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, Silicon and Aluminum Ordering in Frameworks of FAU and EMT Aluminosilicate Zeolites Crystallized in the Presence of Crown Ethers, *J. Phys. Chem*, 100 (1996) 4970-4975.
- [102] E.J.P. Feijen, K. de Vadder, M.H. Bosschaerts, J.L. Lievens et al, Role of 18-Crown-6 and 15-Crown-5 Ethers in the Crystallization of Polytype Faujasite Zeolites, *J. Am. Chem. Soc*, 116 (1994) 2950-2957.
- [103] C. Baerlocher, L.B. McCusker, R. Chiappetta, Location of the 18-crown-6 Template in EMC-2 (EMT) Rietveld Refinement of the Calcined and as-synthesized forms, *Micro. Mater*, 2 (1994) 269-280.
- [104] S.L. Burkett, M.E. Davis, Structure-directing Effects in the Crown Ether-mediated Syntheses of FAU and EMT Zeolites, *Micro. Mater*, 1 (1993) 265-282.

- [105] H. Van Bekkum, H.W. Kouwenhoven, Zeolites and Fine Chemicals, Stud. Surf. Sci. Catal. 41 (1988) 45-59.
- [106] M.E. Davis, Ordered Porous Materials for Emerging Applications, Nature, 417 (2002) 813-821.
- [107] C.H. Bartholomew, R.J. Farrauto, Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, 2nd Edition, John Wiley and Sons, New Jersey, 2006.
- [108] A. Corma, Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions, Chem. Rev, 95 (1995) 559-614.
- [109] J. Čejka, G. Centi, J. Perez-Pariente, W.J. Rot, Zeolite-based Materials for Novel Catalytic Applications: Opportunities, Perspectives and Open Problems, Catal. Today, 179 (2012) 2-15.
- [110] Z. Liu, Y. Wang, Z. Xie, Thoughts on the Future Development of Zeolitic Catalysts from an Industrial Point of View, Chin. J. Catal, 33 (2012) 22-38.
- [111] T.F. Degnan Jr, Applications of Zeolites in Petroleum Refining, Top. Catal, 13 (2000) 349-356.
- [112] A. Corma, State of the Art and Future Challenges of Zeolites as Catalysts, J. Catal, 216 (2003) 298-312.
- [113] W.R. Grace and Company, Patent No. 4.218.307A, US, 1980.
- [114] R. Le Van Mao, S. Xiao, A. Ramsaran, J. Yao, Selective Removal of Silicon from Zeolite Frameworks Using Sodium Carbonate, J. Mater. Chem, 4 (1994) 605-610.
- [115] K.P. de Jong, J. Zečević, H. Friedrich, P.E. de Jongh et al, Zeolite Y Crystals with Trimodal Porosity as Ideal Hydrocracking Catalysts, Angew. Chem. Int. Ed, 49 (2010) 10074-10078.
- [116] S.P. Naik, A.S.T. Chiang, R.W. Thompson, F.C. Huang, Formation of Silicalite-1 Hollow Spheres by the Self-assembly of Nanocrystals, Chem. Mater, 15 (2003) 787-792.
- [117] S. Khajavi, S. Sartipi, J. Gascon, J.C. Jansen, F. Kapteijn, Thermostability of Hydroxy Sodalite in View of Membrane Applications, Micropor. Mesopor. Mater, 132 (2010) 510-517.

- [118] S. Khajavi, F. Kapteijn, J.C. Jansen, Synthesis of Thin Defect-free Hydroxy Sodalite Membranes: New Candidate for Activated Water Permeation, *J. Membr. Sci.*, 299 (2007) 63-72.
- [119] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley, New York, 1974.
- [120] J.A. Kostinko, *Intrazeolite Chemistry*, Eds : G.D. Stucky, F.G. Dwyer, ACS, 1983.
- [121] J. Felsche, S. Luger, Phases and Thermal Decomposition Characteristics of Hydro-Sodalites $\text{Na}_{6+x}[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot (\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, *Thermochim. Acta*, 118 (1987) 35-55.
- [122] C. Günther, H. Richter, I. Voigt, A. Michaelis, H. Tzscheuschler, R. Krause-Rehberg, J-M. Serra, Synthesis and Characterization of a Sulfur Containing Hydroxy Sodalite without Sulfur Radicals, *Micropor. Mesopor. Materials*, 214 (2015) 1-7.
- [123] R.M. Barrer, J.W. Baynham, F.W. Bultitude, W.M. Meier, Hydrothermal Chemistry of the Silicates. Part VIII. Low-temperature Crystal Growth of Aluminosilicates, and of Some Gallium and Germanium Analogues, *J. Chem. Soc.*, (1959) 195-208.
- [124] E.M. Flanigen, D. W. Breck, In Proceedings of the 137th Meeting of the ACS, Abstracts (p. 33), Division of Inorganic Chemistry, Cleveland, Ohio, USA, 1960.
- [125] O. Weigel, E. Steinhoff, Die Aufnahme Organischer Flüssigkeitsdämpfe Durch Chabasit, *Z. Kristallogr.*, 61 (1925) 125-154.
- [126] D.W. Ming, F.A. Mumpton, *Natural Zeolite '93: Occurrence, Properties, Use*, International, Ed : N.Y. Brockport, New York, 1995.
- [127] J. B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus, I. Kiricsi, *Synthesis, Characterisation and Use of Zeolitic Microporous Material*, DecaGen Ltd, Szeged, 1998.
- [128] A. Dyer, *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, Bath, 1988.
- [129] O. Talu, J. Li, R. Kumar, P.M. Mathias, J.D. Moyer Jr, J.M. Schork, Measurement and Analysis of Oxygen/nitrogen/ 5A-zeolite Adsorption Equilibria for Air Separation, *Gas Purif. Sep.*, 10 (1996) 149-159.
- [130] Z. Liu, Y. Wang, Z. Xie, Thoughts on the Future Development of Zeolitic Catalysts from an Industrial Point of View, *Chin. J. Catal.*, 33 (2012) 22-38.
- [131] A.Y. Fadeev, V.A. Eroshenko, Study on Penetration of Water into Hydrophobized Porous Silicas, *J. Colloid Interface Sci.*, 187 (1997) 275-282.
- [132] V.A. Eroshenko, R.C. Regis, M. Soulard, J. Patarin, Energetics: A New Field of Applications for Hydrophobic Zeolites, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 8129-8130.

- [133] L. Tzanis, M. Trzpit, M. Soulard, J. Patarin, High Pressure Water Intrusion Investigation of Pure Silica 1D Channel AFI, MTW and TON-type Zeolites, *Micro. Meso. Mater.*, 146 (2011) 119-126.
- [134] M. Robert, D. Tessier, Méthodes de Préparation des Argiles des Sols pour des Etudes Minéralogiques, *Ann. Agron.* 25 (1974) 859-882.
- [135] Z. Meçabih, S. Kacimi, B. Bouchikh, Adsorption des Matières Organiques des Eaux Usées Urbaines sur la Bentonite Modifiée par Fe(III), Al(III) et Cu(II), *J. Water. Sci.*, 19 (2006) 23-31.
- [136] M. Erdemoğlu, S. Erdemoğlu, F. Sayılkan, M. Akarsu, Ş. Şener, H. Sayılkan, Organofunctional Modified Pyrophyllite: Preparation, Characterisation and Pb(II) Ion Adsorption Property, *Appl. Clay. Sci.*, 27 (2004) 41-52.
- [137] H. Sayılkan, S. Erdemoğlu, Ş. Şener, F. Sayılkan, M. Akarsu, M. Erdemoğlu, Surface Modification of Pyrophyllite with Amino Silane Coupling Agent for the Removal of 4-nitrophenol from Aqueous Solutions, *J. Colloid Interf Sci.*, 275 (2004) 530-538.
- [138] J. Zhang, J. Yan, J. Sheng, Dry Grinding Effect on Pyrophyllite-quartz Natural Mixture and Its Influence on the Structural Alternation of Pyrophyllite, *Micron*, 71 (2015) 1-6.
- [139] T.K. Mukhopadhyay, S. Ghatak, H.S. Maiti, Pyrophyllite as Raw Material for Ceramic Applications in the Perspective of Its Pyro-chemical Properties, *Ceram. Int.*, 36 (2010) 909-916.
- [140] S. Mohammadnejad, J.L. Provis, J.S.J. van Deventer, Effects of Grinding on the Preg Robbing Behaviour of Pyrophyllite, *Hydrometallurgy*, 146 (2014) 154-163.
- [141] A. El Gaidoumi, A. Chaouni Benabdallah, A. Lahrichi, A. Kherbeche, Adsorption of Phenol in Aqueous Medium by a Raw and Treated Moroccan Pyrophyllite, *JMES*, 6 (2015) 2247-2259.
- [142] M.C. Gastuche, F. Toussaint, J.J. Fripiat, R. Touillaux, M. Van Meersche, *Clay Minerals Bull.*, 5 (1963) 227-236.
- [143] A.K. Panda, B.G. Mishra, D.K. Mishra, R.K. Singha, Effect of Sulphuric Acid Treatment on the Physico-chemical Characteristics of Kaolin Clay, *J. Colloids Surf. A.*, 363 (2010) 98-104.

- [144] P. Fabriziooli, T. Bürgi, M. Burgener, S. van Doorslaer, A. Baiker, Synthesis, Structural and Chemical Properties of Iron Oxide-silica Aerogels, *J. Mater. Chem*, 12 (2002) 619-630.
- [145] G. Choi, S.M. Yang, Effect of Two-step Sol-gel Reaction on the Mesoporous Silica Structure, *J. Colloid Interf Sci*, 261 (2003) 127-132.
- [146] M.H. Isa, L.S. Lang., F.A.H. Asaari, H.A. Aziz et al, Low Cost Removal of Disperse Dyes from Aqueous Solution Using Palm Ash, *Dyes. Pigments*, 74 (2) (2007) 446-453.
- [147] A. Talidi, Etude de l'Élimination du Chrome et du Bleu de Méthylène en Milieux Aqueux par Adsorption sur la Pyrophyllite Traitée et Non Traitée, Thèse de Doctorat, Université Mohammed V- Agdal, Rabat, Maroc (2006).
- [148] C. Namasiavayam, S. Senthilkumar, Removal of Arsenic (V) from Aqueous Solution using Industrial Solid Waste: Adsorption Rates and Equilibrium Studies, *Ind. Eng. Chem. Res*, 37 (1998) 4816-4822.
- [149] A. Aarfane, A. Salhi, M. El Krati, S. Tahiri, M. Monkade, E.K. Lhadi, M. Bensitel, Kinetic and Thermodynamic Study of the Adsorption of Red195 and Methylene Blue Dyes on Fly Ash and Bottom Ash in Aqueous Medium, *J. Mater. Environ. Sci*, 5 (2014) 1927-1939.
- [150] I. Langmuir, The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum, *J. Am. Chem. Soc*, 40 (1918) 1361-1403.
- [151] H.M.F, Over the Adsorption in Solution, Freundlich, *J. Phys. Chem*, 57 (1906) 385-470.
- [152] S. Khajavi, S. Sartipi, J. Gascon, J.C. Jansen, F. Kapteijn, Thermostability of Hydroxy Sodalite in View of Membrane Applications, *Micropor. Mesopor. Mater*, 132 (2010) 510-517.
- [153] J. Felsche, S. Luger, Ch. Baerlocher, Crystal Structures of the Hydro-sodalite $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and of the Anhydrous Sodalite $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6$, *Zeolites*, 6 (1986) 367-372.
- [154] A.F. Wells, The Geometrical Basis of Crystal Chemistry. Part 1, *Acta Crystallogr*, 7 (1954) 535-544.

- [155] S. Luger, J. Felsche, P. Fischer, Structure of Hydroxysodalite $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH})_2$, A Powder Neutron Diffraction Study at 8 K, *Acta Crystollogr. Sect. C*, 43 (1987) 1-3.
- [156] J. Caro, M. Noack, Zeolite Membranes-recent Developments and Progress, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 115 (2008) 215-233.
- [157] M.K. Naskar, D. Kundu, M. Chatterjee, Effect of Process Parameters on Surfactant Based Synthesis of Hydroxy Sodalite PArticles, *Mater. Lett.*, 65 (2011) 436-438.
- [158] S. Khajavi, F. Kapteijn, J.C. Jansen, Synthesis of Thin Defect-free Hydroxy Sodalite Membranes: New Candidate for Activated Water Permeation, *J. Membr. Sci.* 299 (2007) 63-72.
- [159] Z.D. Sharp, G.R. Helfrich, S.R. Bohlen, E.J. Essene, The Stability of Sodalite in the System $\text{NaAlSiO}_4\text{-NaCl}$, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53 (1989) 1943-1954.
- [160] T.R. Wellman, The Vapor Pleasure of NaCl Over Decomposing Sodalite, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33 (1969) 1302-1303.
- [161] Y. Yan, S. Jiang, H. Zhang, Efficient Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Phenol Over Fe-ZSM-5 Catalyst in a Fixed Bed Reactor, *Sep. Purif. Technol.*, 133 (2014) 365-374.
- [162] E.G. Garrido-Ramirez, M.V. Sivaiah, J. Barrault, S. Valange et al, Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Phenol Over Iron or Copper Oxide-supported Allophane Clay Materials: Influence of Catalyst $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Ratio, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 162 (2012) 189-198.
- [163] P. Shukla, S. Wang, H. Sun, H-M Ang, M. Tadé, Adsorption and Heterogeneous Advanced Oxidation of Phenolic Contaminants Using Fe Loaded Mesoporous SBA-15 and H_2O_2 , *Chem. Eng. J.*, 164 (2010) 255-260.
- [164] N. Lahbabi, Oxydation du Phénol sur des Catalyseurs à Base de Cuivre Supportés sur Argiles, Thèse de doctorat, Université sidi Mohamed Ben Abdellah, Fès, Maroc (2002).
- [165] P.R. Chowdhury, K.G. Bhattacharyya, Synthesis and Characterization of Co/Ti Layered Double Hydroxide and Its Application as a Photocatalyst for Degradation of Aqueous Congo Red, *RCS. Adv.*, 5 (2015) 92199-92206.
- [166] Base de données "Thermo Scientific X-ray Photoelectron Spectroscopy XPS": <http://xpssimplified.com/>.

- [167] R. Bechara, A. Aboukais, J.P. Bonnelle, X-ray Photoelectron Spectroscopic Study of a Cu-Al-O Catalyst Under H₂ or CO Atmosphere, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 89 (1993) 1257-1262.
- [168] O.B. Ayodele, J.K. Lim, B.H. Hameed, Degradation of Phenol in Photo-Fenton Process by Phosphoric acid Modified Kaolin Supported Ferric-oxalate Catalyst: Optimization and Kinetic Modeling. *Chem. Eng. J*, 197 (2012) 181-192.
- [169] H. Li, Y. Li, L. Xiang, Q. Huang et al, Heterogeneous Photo-Fenton Decolorization of Orange II Over Al-pillared Fe-smectite: Response Surface Approach, Degradation Pathway, and Toxicity Evaluation, *J. Hazard. Mater*, 287 (2015) 32-41.
- [170] L.C. Almeida, S. Garcia-Segura, N. Bocchi, E. Brillas, Solar Photoelectro-Fenton Degradation of Paracetamol Using a Flow Plant with a Pt/air-diffusion Cell Coupled with a Compound Parabolic Collector: Process Optimization by Response Surface Methodology, *Appl. Catal. B*, 103 (2011) 21-30.
- [171] Herney-Ramirez J., Lampinen M., Vicente M.A., Costa C.A., Madeira L.M, Experimental Design to Optimize the Oxidation of Orange II Dye Solution Using a Clay-Based Fenton-like Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res*, 47 (2008) 284-294.
- [172] F. Torrades, J. García-Montaña, Using Central Composite Experimental Design to Optimize the Degradation of Real Dye Wastewater by Fenton and Photo-Fenton Reactions, *Dyes. Pigm*, 100 (2014) 184-189.
- [173] A. Long, H. Zhang, Y. Lei, Surfactant Flushing Remediation of Toluene Contaminated Soil: Optimization with Response Surface Methodology and Surfactant Recovery by Selective Oxidation with Sulfate Radicals, *Sep Purif Technol*, 118 (2013) 612-619.
- [174] I. Arslan-Alaton, G. Tureli, T. Olmez-Hanci, Optimization of the Photo-Fenton like Process for Real Synthetic Azo Dye Production Wastewater Treatment Using Response Surface Methodology, *Photochem. Photobiol. Sci*, 8 (2009) 628-638.
- [175] J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, D. Portillo-Carrizo, C. Fernandez-Rodríguez et al, Photocatalytic Degradation of Phenolic Compounds with New TiO₂ Catalysts, *App. Catal. B: Environ*, 100 (2010) 346-354.
- [176] J.A. Zazo , J.A. Casas , A.F. Mohedano , M.A. Gilarranz , J.J. Rodríguez, Chemical Pathway and Kinetics of Phenol Oxidation by Fenton's Reagent, *Environ. Sci. Technol*, 39 (2005) 9295-9302.

- [177] C. Belver, J. Bedia, J.J. Rodriguez, Titania-clay Heterostructures with Solar Photocatalytic Applications, *App. Catal. B: Environ*, 176-177 (2015) 278-287.
- [178] Y. Zhang, H. Gan, G. Zhang, A novel mixed-phase TiO₂/kaolinite Composites and Their Photocatalytic Activity for Degradation of Organic Contaminants, *Chem. Eng. J*, 172 (2011) 936-943.
- [179] M.R. Espino-Estévez, Cristina Fernández-Rodríguez, O.M. González-Díaz, J. Araña et al, Effect of TiO₂-Pd and TiO₂-Ag on the Photocatalytic Oxidation of Diclofenac, Isoproturon and Phenol, *Chem. Eng. J*, 298 (2016) 82-95.
- [180] E.I. Seck, J.M. Doña-Rodríguez, C. Fernández-Rodríguez, O.M. González-Díaz et al, Photocatalytical Removal of Bentazon Using Commercial and Sol-gel Synthesized Nanocrystalline TiO₂: Operational Parameters Optimization and Toxicity Studies, *Chem. Eng. J*, 203 (2012) 52-62.
- [181] D.E. Santiago, J.M. Doña-Rodríguez, J. Araña, C. Fernandez-Rodriguez et al, Optimization of the Degradation of Imazalil by Photocatalysis: Comparison Between Commercial and Lab-made Photocatalysts. *App. Catal. B: Environ*, 138-139 (2013) 391-400.
- [182] C. Fernandez-Rodriguez, J.M. Doña-Rodríguez, O. Gonzalez-Diaz, I. Seck et al, Synthesis of Highly Photoactive TiO₂ and Pt/TiO₂ Nanocatalysts for Substrate-specific Photocatalytic Applications, *App. Catal. B: Environ*, 125 (2012) 383-389.
- [183] M. Maicu, M.C. Hidalgo, G. Colón, J.A. Navío, Comparative Study of the Photodeposition of Pt, Au and Pd on Pre-sulphated TiO₂ for the Photocatalytic Decomposition of Phenol, *J. Photochem. Photobiol. A*, 217 (2011) 275-283.
- [184] G. Munuera, F. Moreno, F. Gonzalez, *Reactivity of Solids*, Chapman Hall, London, 1972.
- [185] S. Dzwigaj, C. Arrouvel, M. Breyse, C. Geantet, S. Inoue, H. Toulhoat, P. Raybaud, DFT Makes the Morphologies of Anatase-TiO₂ Nanoparticles Visible to IR Spectroscopy, *J. Catal*, 236 (2005) 245-250.
- [186] A. Vittadini, A. Selloni, F.P. Rotzinger, M. Gratzel, *Phys. Rev. Lett*, 81 (1998) 2954-2957.
- [187] C. Arrouvel, M. Digne, M. Breyse, H. Toulhoat, P. Raybaud, *J. Catal*, 222 (2004) 152-166.

- [188] L. Gao, W. Gan, S. Xiaoa, X. Zhan , J. Li, A robust superhydrophobic anti bacterial Ag-TiO₂ composite film immobilized on wood substrate for photodegradation of phenol under visible-light illumination, *Ceram. Inter*, 42 (2016)2170–2179.
- [189] Y. Zhang, T. Wang, M. Zhou, Y. Wang, Z. Zhang, Hydrothermal preparation of Ag-TiO₂ nanostructures with exposed {001}/{101} facets for enhancing visible light photocatalytic activity, *Ceram. Inter*, 43 (2017) 3118-3126.